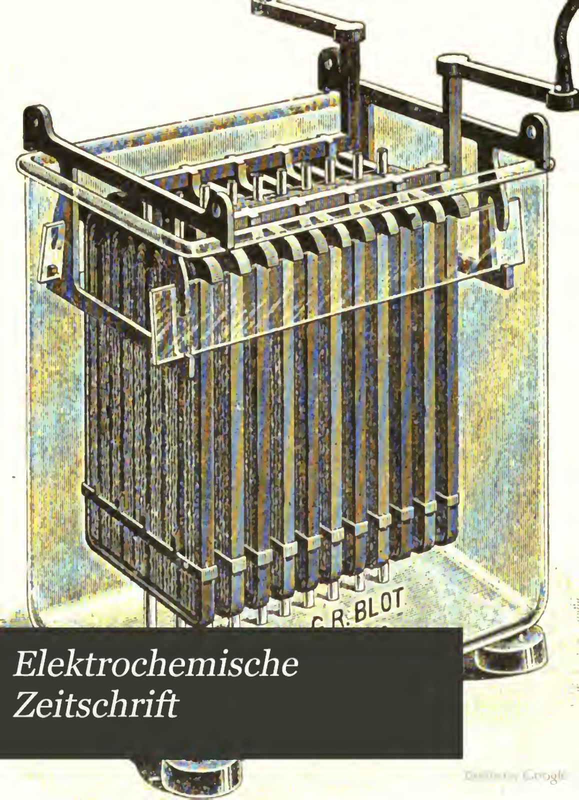

C.R. BLOT
Elektrochemische
Zeitschrift


ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG SIGILLVM
VE RI TAS
CHRISTO ET ECCLESIAE



Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

V. Jahrgang.

1898/99.

Berlin W. 35.
Fischers technologischer Verlag. M. Krayn.

Sach-Register.*)

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autoren-Register.



Fischers technologischer Verlag, M. Krayn, Berlin. — Druck von Imberg & Lefson in Berlin.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 1. 1. April 1898.

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.*

Als mit der Entdeckung der Volta'schen Säule elektrolytische Untersuchungen in umfangreichem Masse angestellt wurden, war eine organische Chemie heutiger Auffassung noch nicht bekannt und es darf daher nicht wunder nehmen, dass anfänglich nur anorganische Körper der Einwirkung des Stromes unterworfen wurden. In verhaltnismässig kurzer Zeit waren denn auch auf dem anorganischen Gebiete die grossartigsten Entdeckungen gemacht und alle Erfolge ermunterten nur dazu, das so vielversprechende Gebiet nach allen Seiten zu durchpflügen und auszubauen. Die komplizierten organischen Körper, deren Verhalten so ausserordentlich von den gewöhnlichen Reaktionen der anorganischen Chemie abzuweichen schien, liessen wenig gutes erwarten und so kam erst spät der elektrische Strom auch auf organischem Gebiete zur Anwendung. Von einigen unwesentlichen Untersuchungen abgesehen, geschah dies bezeichnenderweise zum erstenmale, um die Konstitution organischer Verbindungen aufzuklären, und die von Kolbe im Jahre 1849 ausgeführte Elektrolyse von Essigsaure und Valeriansäure resp. deren Kalisalzen bildet einen Merkstein in der Geschichte der organischen Elektrochemie. Auch in der Folgezeit hat man nur schwache Anläufe gemacht, weiter in diese schwierige Materie einzudringen, erst als die organische Chemie sich in beispielloser Weise entwickelt hatte und ihre Theorien feste Gestalt anzunehmen begannen, erinnerte man sich des auf anorganischem Gebiete so geschickten Hilfsmittels, des elektrischen Stromes und nahm seine Dienste mehr und mehr in Anspruch. Eine Reihe der schönsten Erfolge sind den Arbeiten vieler Forscher zu verdanken; die bisher gewonnenen Resultate zusammenhängend zu behandeln ist der Zweck der folgenden Zeilen.

Wie bei den anorganischen Körpern kann auch hier der elektrische Strom auf dreierlei Weise chemische Reaktionen hervorrufen: 1) durch die an geeigneten Stellen des Stromkreises auftretende Warmewirkung, wie im Induktionsfunken und elektrischen Lichtbogen, 2) durch die dunkle elektrische Entladung und 3) dadurch, dass in Lösungen von organischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten elektrolytische Wirkungen erfolgen, bei welchen primäre und sekundäre Reaktionen verlaufen.

Während bei den ersten Prozessen die Verhältnisse sehr einfach liegen, ist im letzten Falle eine grosse Mannigfaltigkeit des Reaktionsprozesses möglich. Haben wir es mit einem organischen Elektrolyten zu thun, so besteht nur in den seltensten Fällen das Resultat der Stromwirkung in der rein elektrolytischen Trennung der Jonen und Abscheidung derselben an den Elektroden. Die Jonen, welche den organischen Rest enthalten und auf diese kommt es hier allein an, sind für sich meist nicht existenzfähig, dann aber auch der Einwirkung elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs zugänglich, so dass eine Reihe von Reaktionen an diesen Jonen eintreten können.

Die meisten organischen Körper sind Nichtleiter des elektrischen Stromes, eine Elektrolyse derselben ist also nicht möglich. Dagegen können sie in Lösung mit anorganischen oder organischen Elektrolyten der

Einwirkung von elektrolytisch entwickelten Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod etc. unterworfen werden. Je nach der Natur des vorliegenden organischen Körpers werden hauptsächlich Oxydations- und Reduktionsreaktionen erfolgen, diese sind in den meisten Fällen ganz denen analog, die auf rein chemischem Wege durchgeführt wurden. Die Bedingungen endlich, unter welchen die Elektrolyse ausgeführt wird, ob in kalter oder heisser, konzentrierter oder verdünnter, sauer, neutraler oder alkalischer Lösung, ob mit hohen oder niedrigen Stromdichten, werden auf das Endresultat der Elektrolyse von bestimmendem Einfluss sein, ja selbst der zur Zersetzung verwendete Apparat und das Material der Elektroden können in verschiedener Weise wirken.

Wir wollen das ganze Material nach der Art der Einwirkung des elektrischen Stromes auf die organischen Verbindungen anordnen und demnach die Wirkungen des Induktionsfunkens, des Lichtbogens und der dunklen elektrischen Entladung, dann die Elektrolyse organischer Leiter und zuletzt die Einwirkung elektrolytisch erzeugter Elemente und Atomgruppen auf organische Verbindungen besprechen.

Wirkungen des Induktionsfunkens, des elektrischen Lichtbogens und der dunklen elektrischen Entladung auf organische Körper.

Die Wirkung des Induktionsfunkens und des elektrischen Lichtbogens auf organische Körper führt in weitaus den meisten Fallen zu Zersetzungen, nur wenige synthetische Reaktionen sind bekannt. Da rein polare Wirkungen mit Sicherheit noch nicht konstatiert sind und viele dieser Zersetzungen auch ohne die Hilfe des elektrischen Stromes in gleicher Weise erfolgen, so haben wir es hauptsächlich mit Wärmewirkungen zu thun. Aehnlich wirkt die dunkle elektrische Entladung, nur bildet sie meist synthetische Produkte und vielfach solche, welche in der Wärme sich zersetzen würden. Die Arbeiten, welche auf diesem Gebiete ausgeführt wurden, sind nicht besonders zahlreich, der weitere Ausbau derselben würde aber sicherlich noch zu mancherlei interessanten und wertvollen Resultaten führen.

Wie Brodie (Ann. Chem. pharm. 169, 270) gefunden hat, entsteht durch die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladungen in einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff das Methan, der Grundkohlenwasserstoff der organischen Verbindungen. Es tritt also Reduktion des Kohlenoxyds durch Wasserstoff ein, wobei nebenher noch Wasser entsteht.

$$CO + 6H = CH_4 + H_2O.$$

Ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd in gleicher Weise behandelt liefert Wasser, Kohlenoxyd, Methan und Ameisensäure. Die Bildung des Kohlenoxyds und Methans erfolgt wieder durch Reduktionswirkung, die Ameisensäure dagegen entsteht durch direkte Vereinigung eines Kohlendioxydmoleculs mit 2 Wasserstoffatomen.

$$CO_2 + 2H = HCO_2H$$

Eine interessante und noch nicht genügend festgestellte Reaktion zeigt das reine und trockne Kohlenoxyd, wenn es der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt wird. Es bildet sich hierbei Kohlendioxyd und ein durchsichtiger rotbrauner Körper, welcher ein niederes Oxyd des Kohlenstoffes vorstellen soll. Dasselbe Resultat hat Berthelot (Compt. rend. 82. 1360) erhalten, nach ihm besitzt dieses braune Kohlenstoffsuboxyd die Formel C_4O_3 und ist entstanden nach der Gleichung

$$5CO = CO_2 + C_4O_3.$$

Die Bildung von Ameisensäure in einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd beobachtete auch Wilde (Bull soc. chim 5. 267).

Wird ein Gemisch von Methan mit Sauerstoff der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt, so entsteht nach Maquenne (Bull. soc. chim. 37. 299) Ameisensäure und Formaldehyd, indem unter der Wirkung der Entladungen der Sauerstoff oxydierend auf Methan einwirkt.

$$CH_4 + 2O = CH_2O + H_2O$$
$$CH_2O + O = HCO_2H.$$

Durch Einwirkung von Ozon auf Methan konnte Maquenne diese Oxydation nicht erreichen.

Eine direkte Synthese des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff gelingt auf elektrischem Wege nicht. Lässt man den elektrischen Lichtbogen zwischen 2 Kohlenstäben in einer Wasserstoffatmosphäre übergehen, so bildet sich wie Berthelot (Ann. chim. phys. (3) 67 p. 67, (4) 13, 143 Ann. chem. pharm. 123. 212) gezeigt hat, Acetylen durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff.

$$2C + 2H = C_2H_2.$$

Dieser interessante Kohlenwasserstoff, der bekanntlich äusserst leicht aus dem gleichfalls auf elektrischem Wege darstellbarem Calciumcarbid entsteht, bildet sich ferner noch aus einer Reihe von Kohlenwasser-

stoffen beim Durchschlagen elektrischer Funken, es ist eben das Acetylen die in höherer Temperatur beständigste Kohlenstoffwasserstoffverbindung.

Berthelot (Compt. rend. 82. 1360) hat so aus Methan, Aethan und Aethylen Acetylen und Wasserstoff erhalten, daneben entstanden auch polymere Carbüre nicht näher erforschter Zusammensetzung.

Acetylen und eine Reihe von Kohlenwasserstoffen hat Truchot (Compt. rend. 84, 714) bei der Zersetzung flüssiger organischer Substanzen, die er bis nahe zum Siedepunkt erhitzte, durch den elektrischen Funken gewonnen. Dabei traten Gemische von Methan, Aethylen, Acetylen, vielleicht auch von Aethan neben Wasserstoff auf. Gesättigte Kohlenwasserstoffe scheiden hierbei keinen Kohlenstoff ab, Amylen, sowie noch ungesättigtere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol geben dagegen starke Kohlenstoffabscheidung. Sauerstoffhaltige organische Substanzen, wie Alkohol, Aether, Aldehyd liefern neben den schon genannten Produkten noch Kohlenoxyd, dagegen kein Kohlendioxyd und Wasser, ebenso tritt keine Kohlenabscheidung ein.

So fand auch v. Klobukow (Journ. pr. Ch. [2] 34, 126) bei der durch den elektrischen Funken bewirkten Zersetzung von auf 250—300° erhitztem Aetherdampf ganz die gleiche Zersetzung, also Bildung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Aethylen, Acetylen, nebenbei entstanden noch brenzliche Stoffe unbekannter Natur.

Wesentlich die gleichen Erscheinungen traten beim Durchschlagen des Induktionsfunkens durch Aethylalkoholdampf auf, wie Perrot (Compt. rend. 46. 180) gefunden hatte. M. Quet (Compt. rend. 46. 903) der den Funken durch flüssigen Alkohol schlagen liess, konstatierte die Bildung von Kohlenoxyd und Acetylen, sowie von Kohlenstoff und einer harzigen Substanz.

Acetondampf ergiebt beim Durchschlagen des Induktionsfunkens nach Wilde (Bull. soc. chim. 5. 267) Acetylen und Kohlenstoff.

Wie Truchot hat auch Destrem (Compt. rend. 99. 138 Bull. soc. chem. 42. 267) das Benzol und Toluol dem elektrischen Induktionsfunken ausgesetzt, und dabei Acetylen, Wasserstoff und festen Kohlenstoff erhalten. Das aus Benzol entstandene Gasgemisch enthielt 42—43 pCt. Acetylen und 57—58 pCt. Wasserstoff, das aus Toluol entstandene 23—24 pCt. Acetylen und 76—77 pCt. Wasserstoff. Ausserdem fanden sich im rückständigen Benzol und Toluol noch Diphenyl und ein braunroter Körper gelöst vor.

Die in neuerer Zeit durch Einwirkung der Hitze des elektrischen Lichtbogens auf Gemenge von Metalloxyden mit Kohlenstoff hergestellten Carbide sind vielfach auch für die organische Chemie von Bedeutung geworden. Ausser dem schon erwähnten Caliumcarbid wäre zu nennen Aluminiumcarbid Al_4C_3, das bei der Zersetzung mit Wasser reines Methan liefert, ferner Mangancarbid Mn_3C, das ein Gemisch von Methan und Wasserstoff ergiebt, dann Thor- und Yttriumcarbid, aus welchen ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Methan, Äthylen und Acetylen sich bildet.

Berthelot (Jahresber. f. Ch. 1868. 300) erhielt beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemenge von Acetylen und Stickstoff Blausäure.

$$C_2H_2 + 2N = 2HCN.$$

Die dabei stattfindende Abscheidung von Kohlenstoff aus dem Acetylen kann durch Zufügen von Wasserstoff vermieden werden, aber auch unter dieser Bedingung verläuft die Reaktion nur sehr unvollständig, da Blausäure selbst wieder durch den elektrischen Funken Zerfall in Acetylen und Stickstoff erfährt. Nimmt man aber die sich bildende Blausäure sofort durch Kalihydrat weg, so lässt sich die Überführung vollständiger bewerkstelligen. Diese Bildung von Blausäure tritt natürlich auch dann ein, wenn andere Kohlenwasserstoffe mit Stickstoff der Einwirkung des Induktionsfunkens ausgesetzt werden, da unter diesen Umständen aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen immer Acetylen gebildet wird. Perkin (Jahresber. f. Ch 1870. 399) leitet zu diesem Zweck einfach Stickstoff durch Benzol und lässt durch das Gasgemisch den elektrischen Funken schlagen. Eine merkwürdige Ausnahme zeigt ein Gemisch von Ätherdampf und Stickstoff; obgleich auch aus dem Äther sich Acetylen bilden kann, entsteht hier doch keine Blausäure. Dieselbe wird aber erhalten, wenn man ein Gemisch von Äther und Ammoniak durch den elektrischen Funken zersetzt.

Blausäure bildet sich ferner noch beim Durchleiten eines Gemisches von Cyan und Wasserstoff durch einen Apparat für dunkle elektrische Entladung (A. Boillot. Compt. rend. 76. 1132, Jahresber. f. Ch. 1873, 293).

$$(CN)_2 + 2H = 2HCN.$$

Ein Gemisch von Stickstoff und Methan geht unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung in Cyanammonium über. (Figuier. Bull. soc. chim. 46. 61. Compt. rend. 102. 694)

$$CH_4 + 2N = NH_4CN.$$

Von weiteren stickstoffhaltigen Körpern ist folgendes noch bekannt:

Buff und Hofmann (Ann. chem. pharm. 113. 134) erhielten bei der Zerlegung von Methylamin durch den Funken Wasserstoff und cyanwasserstoffsaures Methylamin neben teerigen Substanzen. Trimethylamin und Äthylamin ergaben gleichfalls teerige Substanzen. Cyangas, das schon Davy in Kohlenstoff und Stickstoff zerlegt hatte, konnte durch den Induktionsfunken nur langsam, durch den Lichtbogen dagegen sehr rasch in seine Bestandteile zersetzt werden.

Bei der Zersetzung von Anilin durch den Induktionsfunken fand Destrem (Compt. rend. 99.138) neben Kohlenstoff an Gasen 21 pCt. Acetylen, 65 pCt. Wasserstoff, 9 pCt. Blausäure und 5 pCt. Stickstoff.

Die interessantesten Reaktionen haben neuerdings Losanitsch und Jovitschitsch (Ber. d. d. chem. Ges. 30. 135) bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Gemische von verschiedenen Gasen erhalten. Sie benutzten Induktionsströme sehr hoher Spannung und erzielten dabei durchgehends synthetische Produkte. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Kohlenoxyd und Wasserdampf lieferte Ameisensäure

$$CO + H_2O = H-CO_2H.$$

Aus Kohlendioxyd und Wasser entstand gleichfalls Ameisensäure, indem Sauerstoff frei wird.

$$CO_2 + H_2O = HCOOH + O.$$

Die Entstehung von Sauerstoff giebt dann gleichzeitig Gelegenheit zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

$$H_2O + O = H_2O_2.$$

Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde Formaldehyd erhalten.

$$CO + 2H = CH_2O.$$

Dieser geht hierbei rasch in einen wahrscheinlich polymeren Glycolaldehyd über.

$$(CH_2O + CH_2O)_n = (CH_2OH-CH_2O)_n.$$

Leitet man das Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in stetigem Strome durch den Apparat hindurch, so kann man diese Bildung von Glycolaldehyd verhindern, es entsteht dann nur Formaldehyddampf, den man in Wasser leiten und so eine wässerige Lösung von Formaldehyd erhalten kann.

Methan, das nach Brodie aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht, konnte nicht aufgefunden werden.

Kohlendioxyd und Wasserstoff ergeben Ameisensäure, wie schon Brodie gefunden hat.

Bei der Behandlung eines Gemenges von Kohlenoxyd und Methan bildete sich Acetaldehyd, der schliesslich eine dickliche ölartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch ergab. Der Acetaldehyd polymerisiert sich hierbei wahrscheinlich zu Aldol und dieses wieder zu höheren Oxyaldehyden.

$$CO + CH_4 = CH_3\text{-}CHO$$

$$CH_3CHO + CH_3CHO = CH_3-CHOH-CH_2-CHO.$$

Dieses merkwürdige Verhalten des Kohlenoxyds mit Grenzkohlenwasserstoffen führt also zu einer neuen vielleicht sehr wichtigen Synthese von Aldehyden.

Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff ergeben unter Abscheidung von Schwefel Formaldehyd, der sich aber mit weiterem Schwefelwasserstoff umsetzt zu Thioformaldehyd.

$$CO + H_2S = CH_2O + S.$$

$$CH_2O + H_2S = CH_2S + H_2O.$$

Kohlenoxyd und Ammoniak verbinden sich sehr rasch zu Formamid

$$CO + NH_3 = HCONH_2.$$

Dabei tritt gleichzeitig eine geringe Anhydrifizierung ein, wodurch Blausäure entsteht.

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

Sehr interessant verläuft die Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff unter den Einfluss der dunklen Entladung. Es bildet sich hierbei ein fester, dunkelgelb gefärbter Körper neben Schwefelwasserstoff. Dieser Körper stellt das Monosulfid des Kohlenstoffs vor.

$$CS_2 + 2H = CS + H_2S.$$

Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd reagieren sehr schnell, wobei wieder Kohlenmonosulfid und nebenbei Kohlenoxysulfid entstehen.

$$CO + CS_2 = CS + COS.$$

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisieren sich unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung sehr leicht. So verwandelt sich Acetylen in eine gelbliche, schwer bewegliche Flüssigkeit von äusserst starkem, angenehmem Geruch, Benzoldampf wird in eine klebrige Masse übergeführt.

Gerade diese Untersuchungen dürften zu neuen Arbeiten auf diesem Gebiete anregen und wichtige Erfolge erzielen lassen.

Elektrolyse organischer Verbindungen.

Elektrolyte, also durch den Strom zersetzbare Stoffe, sind auf dem organischen Gebiete

1) die organischen Säuren, deren Salze, die Alkoholate und Phenolate, die

Metallverbindungen der Merkaptane und einiger anderer organischer Körper,

2) die Salze von Aminbasen.

In der ersten Gruppe sind die organischen Reste mit Wasserstoff resp. Metall verbunden, der organische Rest bildet also das Anion; in der zweiten Gruppe dagegen ist der Aminbasenrest mit Säureresten vereinigt, daher bildet er das Kation. Es wird sich also bei der Elektrolyse von Verbindungen der ersten Gruppe der kohlenstoffhaltige Rest an den positiven Pol, bei Verbindungen der zweiten Gruppe dagegen an den negativen Pol begeben.

Je nach den obwaltenden Umständen, Grad der Konzentration, Stromdichte gelangen diese kohlenstoffhaltigen Reste oder auch die entsprechenden Jonen des Wassers an den Elektroden zur Abscheidung und da ferner die organischen Reste für sich nicht existenzfähig sind, so werden die verschiedensten Produkte bei der Elektrolyse sich bilden können.

Am meisten sind die Glieder der ersten Gruppe untersucht worden und hier sind die bedeutendsten Resultate bei den organischen Säuren resp. deren Salzen zu verzeichnen.

Die organischen Säuren selbst sind zur Elektrolyse wenig geeignet, sie besitzen einen sehr hohen Widerstand, selbst in wässeriger Lösung, so dass sie nur mit Strömen höherer Spannungen zerlegt werden können. Diese Zersetzung verläuft zudem ganz nach der Seite der Oxydation, also der Zerstörung des organischen Complexes hin. Es soll daher als weniger belangreich die Elektrolyse der freien Säuren vorerst kurz besprochen werden.

Ameisensäure in wässeriger Lösung ergiebt am positiven Pol Kohlendioxyd und Ameisensäure wird regeneriert, am negativen Pol entsteht Wasserstoff. (Bourgoin, Compt. rend 67. 97. Bunge Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1598.)

In verdünnter, mit Schwefelsäure versetzter Lösung will Renard (Ann. chim. phys. [5] 17. 327) auch Kohlenoxyd am positiven Pol erhalten haben.

Bei der Elektrolyse von wasserfreier Essigsäure mit einem Strom von etwa 1500 Volt Spannung (900 Bunsenelemente) erhilt Tichanowitsch (Chem. Centr.-Bl. 1861. 613) eine starke Gasentwicklung am positiven Pol, und zwar bildeten sich dort Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Am negativen Pol dagegen entwickelt sich nur wenig Wasserstoff, wahrend sich eine verästelte Kohlenmasse abschied. In wässeriger Lösung verläuft die Zersetzung leichter, dabei entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoff und Kohlendioxyd, zugleich tritt Anreicherung der freien Säure am positiven Pol ein, also Wanderung des Essigsäurerestes und Regenerierung der Säure an der Anode. (Bourgoin, Compt. rend. 65. 998.)

Oxalsäure wird durch den Strom in Wasserstoff (an der Kathode) und Kohlendioxyd an der Anode zerlegt. (Bourgoin, Compt. rend. 67. 97.)

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = 2H + 2CO_2.$$

Renard (Ann. chim. phys. [5] 17. 327) will auch hier die Entstehung von Kohlenoxyd in der mit Schwefelsäure versetzten Oxalsäurelösung beobachtet haben.

Die Malonsäure wird nach Bourgoin (Ann. chim phys. [4] 14. 157) am positiven Pol zu Kohlensäure oxydiert, nebenbei entsteht Sauerstoff.

Bernsteinsäure ergiebt Sauerstoff, wenig Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (Bourgoin Compt. rend. 67. 97).

Bei der Elektrolyse der freien Brenzweinsäure

$$\begin{matrix} CH_3 - CH - COOH \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad\; CH_2 - COOH \end{matrix}$$

haben Bourgoin und Reboul (Compt. rend. 84 1231) am positiven Pol nur Sauerstoff und geringe Mengen von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd erhalten, daneben fand Regeneration der freien Säure statt.

Weinsäure liefert am positiven Pol viel Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff; die Bildung des Kohlenoxyds nimmt bei längerer Dauer der Elektrolyse mehr und mehr ab (Bourgoin, Compt. rend. 65. 1144).

Benzoesäure, welche sehr schlecht leitet, ergiebt am positiven Pol reinen Sauerstoff, in sehr konzentrierter Lösung scheidet sich an der Anode krystallisierte Benzoesäure aus, es tritt hier also einzig und allein Regenerierung der Säure aus dem Saurerest ein. (Bourgoin, Compt. rend. 67. 97.)

In gleicher Weise verhält sich Phtalsäure; die Sauren, welche das Carboxyl am Benzolkern enthalten, sind also sehr beständig. (Bourgoin, Ann. chim. phys [4] 22. 361.)

Brester (Jahresber. f. Ch. 1866. 86) hat noch gefunden, dass in den Lösungen von Weinsäure und Benzoesäure sich das kathodische Platinblech mit einem schwarzen, im Lichte verschwindenden Ueberzug bedeckt, der Platinhydrür zu sein scheint. (Vielleicht Kohle?)

Wesentlich andere Resultate werden bei der Elektrolyse der Salze organischer Säuren erhalten. Hier lassen sich bestimmte Gesetzmässigkeiten feststellen, die das ganze Gebiet in übersichtlicher Weise beleuchten. Von diesen Salzen sind meist die Alkalisalze untersucht worden, da sich dieselben in Wasser leicht lösen und gute Leitfähigkeit besitzen. Die Einwirkung des elektrischen Stromes erfolgt natürlich in der Weise, dass sich das Metallion an den negativen Pol, das Säureion an den positiven Pol begiebt. Da das Metall meist ein Alkalimetall ist, so entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, der unter Umständen reduzierende Wirkungen auf das in Lösung befindliche organische Salz ausüben kann. Am positiven Pol verhält sich die Sache aber sehr verschieden, je nach seiner chemischen Beschaffenheit und den obwaltenden Umständen geht der Säurerest verschiedene Reaktionen ein. In sehr vielen Fällen spaltet der Säurerest sofort nach seiner Abscheidung am positiven Pol den Carboxylrest als Kohlensäure ab,

$$R - COO - = R - \quad + CO_2$$

Säurerest elektrolyt. Rest der nun verbleibende elektrolytische Rest kann sich in dreierlei Weise verhalten, entweder er ist für sich, eventuell nach vorheriger Umlagerung existenzfähig, oder er verbindet sich mit einem zweiten gleichen und giebt so synthetische Produkte, oder aber er ist sehr labil, so dass er der Oxydation durch den elektrolytischen Sauerstoff anheim fällt und eine Reihe von Zersetzungsprodukten liefert. Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Säurerest erfolgt meist nur in konzentrierter Lösung und bei hoher Stromdichte; in verdunnter Lösung und bei sehr geringer Stromdichte gelangt nicht der Säurerest selbst zur Abscheidung, sondern das Hydroxyl des Wassers, wobei Bildung freier Säure eintritt. Vielfach verlaufen auch Zwischenreaktionen, indem ein Saurerest das Carboxyl abspaltet, der andere nicht und beide Reste sich vereinigen. Dies geschieht meist nur in sehr geringem Massstabe.

Die leichte Abspaltung des Carboxyls tritt hauptsächlich bei Säuren der Fettreihe ein, die Säuren der aromatischen Reihe verhalten sich meist anders, ihr Säurerest verliert nach der Abscheidung an der Anode nur schwer oder gar nicht sein Carboxyl, besonders dann, wenn dasselbe direkt am Benzolkern sitzt, es tritt also hier Regeneration der freien Säure ein.

Eine Ausnahme bilden die Thiocarbonsäuren der Formel $R - CO - SH$, deren Säurereste das schwefelhaltige Carboxyl nicht abspalten, aber auch nicht die Säure regenerieren, sondern sich gegenseitig absättigen und Disulfide ergeben.

Allgemein betrachtet, verlaufen also synthetische und nicht synthetische Reaktionen, die synthetischen Reaktionen erfolgen nur in einem Sinne, die nicht synthetischen dagegen können in der mannigfaltigsten Weise vor sich gehen.

(Fortsetzung folgt.)

DIE BESTIMMUNG TIEFER TEMPERATUREN.

Von *Gustav Wilhelm Meyer.*

Zur Bestimmung tiefer Temperaturen hat man bis jetzt das Wasserstoffthermometer, das Thermoelement und die elektrische Widerstandsveränderung von Metallen benutzt.

Das Wasserstoff-Thermometer beruht auf der bekannten raumlichen Ausdehnung der Gase bei steigender Temperatur. Der Wasserstoff eignet sich zu Temperaturbestimmungen, da er seinen konservativen Charakter selbst bei verschiedensten Wärmegraden bewahrt, in bester Weise. Es sind aber hier gewisse Schwierigkeiten vorhanden; so muss beispielsweise das Material des Gefässes, in welchem sich der Wasserstoff befindet, möglichst widerstandsfähig gegen die Einwirkung der hohen Temperaturen sein.

Ferner muss bei der Berechnung der Temperatur auch die kubische Ausdehnung des Gasgefässes berücksichtigt werden.

Thermoelemente eignen sich ganz besonders hervorragend zur Bestimmung von Temperaturen. Das Gleiche trifft auch bei der Bestimmung von Temperaturen durch die Veränderung des elektrischen Widerstandes von Metallen zu. Es muss jedoch hier eine gewisse Einschränkung getroffen

werden. Um dies besser feststellen zu können, mussen wir auf Versuche, welche Holborn und Wien seiner Zeit vornahmen, zurückkommen. Dieselben wurden in Wiedemann's Annalen Bd. 59 p. 213 veröffentlicht.[1])

Um den Widerstand eines Platinadrahtes beim Schmelzpunkt des Eises (0°), dann in einem Gemisch von Kohlensaure und Aether (—79°) und bei der Siedetemperatur der flussigen Luft zu bestimmen, wurde folgende Anordnung benutzt:

Ein 0,5 mm starker Platindraht war bifilar auf ein Glimmerkreuz gewickelt und dieses wurde in das Gefass des Wasserstoffthermometers gebracht. Bei dieser Versuchsanordnung war man ganz sicher, dass der Platindraht und das Wasserstoffgas dieselbe Temperatur hatten.

Die flüssige Luft, die als Temperaturbad diente, befand sich in einem dünnwandigen Becherglase, das gegen Zuleitung der Warme von aussen gut geschützt war. Man konnte auf diese Weise erreichen, dass die Verdampfung so langsam verlief, dass sich die Temperatur zehn Minuten lang nicht merklich änderte. Die Menge flüssiger Luft eines jeden Bades betrug mindestens 1,5 Liter.

Der Widerstand wurde nach der Wheatstone'schen Brückenmethode bestimmt und der Widerstand der Kupferzuleitungen in Abzug gebracht. Das Resultat dieser Messungen war folgendes:

t	W
— 190,2°	13,28 Ohm
— 188,3°	13,54 »
— 182,5°	14,84 »
— 79,0°	34,12 »
— 38,1°	41,63 »
0,0°	48,37 »

Die Temperatur lässt sich als Funktion des Widerstandes durch eine Gleichung zweiten Grades bis auf ungefähr 1° Genauigkeit darstellen. Die Gleichung ist

$$t = -258,3 + 5,0567\,W + 0,005855\,W^2.$$

Angenommen, die Gleichung hätte ihre Richtigkeit auch für Temperaturen unter — 190°, so würde für die Temperatur

— 258,3°

der Widerstand des Platins Null werden.

Tragen wir die Temperaturen in einem rechtwinkligem Koordinatensystem als Ordinaten, die Widerstände in Ohm als zugehörige Abscissen auf, so erhalten wir nach obiger Tabelle eine Kurve, deren angenäherte Form Fig. 1 zeigt.

[1]) Vgl. auch Z. f. Elektrot. Wien. 1897. S. 76.

Als Konsequenzen können wir hieraus folgende ziehen. Je tiefer die Temperatur, desto kleiner wird die einem Grade entsprechende Widerstandsveränderung, desto ungenauer wird demnach auch die Bestimmung der Temperatur nach dieser Methode erfolgen können.

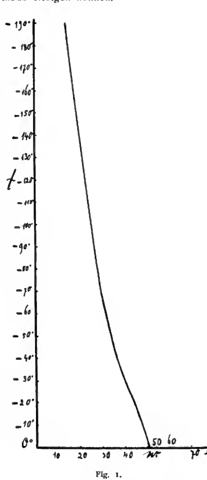


Fig. 1.

Wie bei dem Platin wird auch das Verhalten bei den anderen Metallen sein. Je tiefer die Temperatur sinkt, desto rapider wird der Ohm'sche Widerstand der Metalle sinken.

Es ist jedoch auch möglich, Temperaturen unter und über dem Nullpunkte mittels des magnetischen Verhaltens der Metalle zu

bestimmen. Diese Methode will ich im Folgenden beschreiben.

Es ist bereits seit langer Zeit bekannt, dass in der Rotglut Eisen weder remanenten Magnetismus festhalten noch induzierten aufnehmen kann, dass es aber beim Abkühlen seine Susceptibilität wiedergewinnt. Ähnlich verhält sich Kobalt bei noch höherer und Nickel schon bei tieferer Temperatur.

So fand Hopkinson bei seinen Versuchen, dass ein Stück Schmiedeeisen, das der Wirkung einer schwachen magnetischen Kraft ausgesetzt war eine grosse Susceptibilität hatte, so lange die Temperatur nicht über 775° stieg.

Bei dieser Temperatur nahm die Suscebtibilität noch zu, und zwar war sie bei 775° viel grösser als im kalten Zustande. Aber bei weiterem Erwärmen nahm der Magnetismus ab, und als die Temperatur um 11°, bis auf 786°, gestiegen war, erwies sich das Eisen als fast vollständig unmagnetisch. Seine Permeabilität betrug dann nur 1,1, während sie bei 775° den sehr hohen Wert von 11 000 erreicht hatte.

Wenn der Versuch anstatt mit einer schwachen mit einer starken magnetischen Kraft angestellt wird, findet der Uebergang vom magnetischen zum unmagnetischen Zustande weniger plötzlich statt. Der Vorgang ist aber sonst derselbe und das Eisen wird bei der gleichen Temperatur unmagnetisch. Hopkinson nennt dies die kritische Temperatur. Dieselbe ist bei verschiedenen Eisensorten verschieden und liegt bei gewöhnlichem Eisen und Stahl zwischen 690°

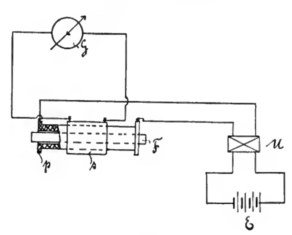


Fig. 2.

und 870° C. Bei unreinem Nickel bestimmte Hopkinson die kritische Temperatur zu 310° C.[1])

In Fig. 2 sehen wir nun einen Apparat, der unter Umständen mit Erfolg zur Bestimmung von Temperaturen bis zu beiläufig 600° C benutzt werden könnte.

Der Strom einer möglichst konstant bleibenden Stromquelle wird in die primäre Spule eines Solenoides geleitet Der gut unterteilte weiche Eisenkern ist von Wärmeisolatoren umgeben, so dass eine Temperaturabgabe an die Drahtwindungen und die dadurch entstehende Widerstandsveränderung nicht erfolgen kann.

Dem Eisenkern wird die zu bestimmende Temperatur mitgeteilt. Dadurch verändert sich aber bei Einwirkung einer konstanten magnetisierenden Kraft H (also bei gleichbleibender Ampère-Windungszahl) die metallische Induktion B im Eisen.

Nehmen wir an, dass der Eisenstab, dessen Material uns hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften genau bekannt sein muss, einmal eine Temperatur von $-40°$ C, das andere Mal eine Temperatur von 500° C besitze. Es ist dann ohne Zweifel klar, dass wir das eine Mal bei gleicher magnetisierender Kraft H im Eisen eine grössere, bei $+500°$ C hingegen eine kleinere metallische Induktion B erhalten werden. Um nun das Verhältnis der das Eisen in dem einen oder anderen

[1]) Vgl. Ewing, Magnetische Induktion.

Falle durchsetzenden Anzahl von Kraftlinien zu erkennen, stehen uns zwei Wege frei.

Der erstere, welcher insbesondere bei stabförmigen Elektromagneten zur Anwendung gelangen wird, besteht in der Anwendung der magnetometrischen Methode. Bei derselben bestimmt man den Magnetismus mit Hilfe des Magnetometers; seine Magnetnadel erfährt durch die Annäherung des magnetisierten Körpers eine Ablenkung, die man beobachtet. Die andere Methode, welche auch die magnetische Untersuchung von Ringen gestattet, besteht in der Messung des Stromes, der in einer das Stück umschliessenden Drahtspule bei jeder Änderung der magnetischen Induktion induciert wird. Fig. 2 bezieht sich auf die Anwendung dieser letzteren Methode, welche man als die ballistische bezeichnet. Wenn sich nämlich die Anzahl der Kraftlinien innerhalb der Spule andert, so wird ein momentaner Strom in der Sekundärspule *s* induciert, dessen ganze Elektrizitätsmenge (also das Zeitintegral des Stromes) dieser Änderung proportional ist. Dieser Strom wird dadurch gemessen, dass er durch ein »ballistisches« Galvanometer fliesst. Die Nadel eines derartigen Galvanometers muss so langsam schwingen, dass der momentane Strom vollständig abgelaufen ist, ehe die Nadel sich merkbar aus ihrer Ruhlage entfernt hat. Wird die ballistische Methode zur Untersuchung von Stäben benutzt, so kann man hier nicht allein die plötzlichen Änderungen, sondern auch den gerade vorhandenen Magnetismus des Probestückes messen. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die Anordnung so zu treffen, dass die sekundäre Spule plötzlich aus dem Bereiche der magnetischen Kraftlinien entfernt werden kann. Das Abziehen der Spule ruft einen momentanen Strom hervor, weil alle Kraftlinien plötzlich verschwinden. Dieser Induktionsstrom hängt unmittelbar von der Anzahl, bezw. von der Grösse der Veränderung der Anzahl der Kraftlinien ab. Ist die Ablenkung des ballistischen Galvanometers *G* eine grosse, so entspricht dies auch einer grösseren Anzahl von verschwindenden bezw. erzeugten Kraftlinien im Eisen.[3])

Das ballistische Galvanometer zeigt uns somit durch seine Ablenkung auch die Temperatur des Eisens an, da wesentlich von dieser die Anzahl der Kraftlinien im Eisen bedingt wird. Die Erwärmung des Eisens bei dem Umschalten des Stromes durch den Umschalter *U* durch magnetische Hysteresis und Wirbelströme kann hier vollkommen ausser Acht gelassen werden. Die Erwärmung des Eisens würde bei einem Wechsel selbst bei nicht genügend zerteiltem Eisen und hartem Material kaum einen Centigrad betragen. Man kann somit diesen Faktor bei der Temperaturbestimmung auf elektromagnetischem Wege vollständig unberücksichtigt lassen.

Die Skala des Galvanometers kann direkt in Grade Celsius eingeteilt sein. Jedes Eisen wird natürlich nicht für unseren Zweck verwendbar sein. Auch wird die Messung von Temperaturen keineswegs innerhalb weiter Grenzen möglich sein. Es ist dies schon dadurch ausgeschlossen, weil das Eisen dann in seiner Struktur verändert wird, was wiederum eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens hervorruft. Es ist daher der Gebrauch dieser elektromagnetischen Temperaturbestimmung nur unter gewissen Vorsichtsmassregeln möglich. Vor allem hat eine eingehende Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des verwendeten Eisenmaterials bei den verschiedenen Temperaturen vor dem Gebrauche des Instrumentes vorauszugehen.

Gerade bei Bestimmung von tiefen Temperaturen scheint mir aber diese elektromagnetische Methode von Vorteil zu sein. Allerdings wären hierbei noch eingehende Untersuchungen über das magnetische Verhalten von Metallen bei tiefen Temperaturen, die noch recht lückenhaft sind, vorzunehmen.

Statt der ballistischen Methode kann auch die magnetometrische Methode benutzt werden. Von grösster Wichtigkeit ist es, dass sich die Windungen der primären Spule bei der Temperaturmessung nicht erwärmen noch abkühlen. Es lässt sich dies erreichen durch eine sorgfältige Isolierung des Eisenstabes gegen Ableitung der Wärme.

In Fällen, wo dies nicht möglich, kann die Widerstandsveränderung der Magnetisierungsspule auf einfachste Weise ermittelt werden, wie beispielsweise durch die indirekte Methode, welche bei Benutzung eines Ampèremeters und eines Voltmeters bei dem Versuche gleichzeitig vorgenommen werden kann.

Der Magnet in Fig. 2 besteht aus einem einfachen Stab. Natürlich kann man statt desselben einen Ring anwenden, wodurch die magnetische Strombahn geschlossen und Streuung vermieden wird.

Zu bemerken wäre noch, dass bei cyklischen Wärmeänderungen ebenfalls eine Hysteresis im Eisen stattfindet. Dieselbe wird nicht durch Änderungen der magnetisierenden

[3]) Die mathematischen Beziehungen zwischen der magnetischen Induktion und der erregten E. M. K. setze ich hier als bekannt voraus.

Kraft, sondern durch thermische Kreisprozesse erzeugt. Fig 3 stellt einen solchen Vorgang graphisch dar.

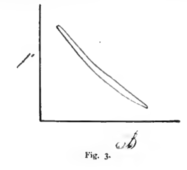


Fig. 3.

Dass dieselbe ihren Einfluss auch bei Temperaturmessungen nach der elektromagnetischen Methode äussern wird, ist wohl anzunehmen. Um dies möglichst zu vermeiden, muss bei der Konstruktion der elektromagnetischen Thermometer das Bestreben vorhanden sein, diese thermomagnetische Hysteresis möglichst zu vermeiden. Dies ist nur bei Anwendung von möglichst weichem und gut unterteiltem Eisen möglich. Gleichzeitig ist das Instrument bei hohen Temperaturen nicht zu verwenden, da eine darauf folgende rasche Abkühlung die Struktur des Eisens wesentlich verändern kann (Härten).

Das Instrument dürfte bei Messung niederer Temperaturen gute Dienste leisten.

DER MOUTERDE-AKKUMULATOR.

Der Mouterde-Akkumulator weicht vollständig von dem jetzt auf diesem Gebiete von den Konstrukteuren innegehaltenen Wege ab. Er zeichnet sich ganz besonders durch seine Eigenart und Zweckmässigkeit sowohl als auch durch seine rein mechanische Herstellbarkeit aus.

Alle, welche ein Interesse an der Konstruktion der Akkumulatoren haben und zu ihrer Anwendung greifen müssen, wissen, dass das Auflockern der wirksamen Masse an der positiven Elektrode die einzige Ursache für den baldigen Verfall der Akkumulatorenplatten ist; sie verbiegen sich und das wirksame Material fällt ab. Daher hat der Erfinder es versucht, dieses Aufquellen zu vermeiden. Ja, es ist ihm sogar geglückt, dasselbe so für seine Zwecke auszunutzen, dass es für den Akkumulator nicht nur ohne Nachteil ist, sondern im Gegenteil zu einem guten Arbeiten desselben mit beiträgt, wie die folgende Beschreibung zeigt.

Die positiven Elektroden des Mouterde-Akkumulators bestehen nicht aus Platten, sondern sie haben Zylinderform und sind inwendig mit horizontalen Rippen versehen. Zwischen die Furchen, die von je zwei übereinanderliegenden Rippen gebildet werden, wird die Paste eingestrichen, welche daher die Gestalt eines zwischen den Rippen liegenden Ringes besitzt. Nun kann aber ein Aufquellen dieser ringförmigen Füllung nur eine Vergrösserung ihres Durchmessers

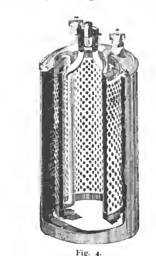


Fig. 4.

zur Folge haben, und infolge dessen wird sie stärker an die innere Wand des gerippten Zylinders gedrückt.

Dieser Vorgang wird bei jeder Entladung statthaben, so dass sich mit jeder neuen

Entladung die aktive Masse immer inniger und fester an die Wandung der positiven Elektrode anschliesst.

Es ist auf diese Weise der Auflockerung der wirksamen Masse eine ganz bestimmte Richtung gegen die Zylinderwand gegeben. Sie ist um so grösser, je stärker die Entladung und je weniger leitend die wirksame Masse infolge der Bleisulfatbildung ist. Dies gerade ist eine wesentliche Eigentümlichkeit des Mouterde-Akkumulators. Diese Auflockerung hat viel Ähnlichkeit mit einer Erscheinung, die bei den Fässern auftritt. Wenn man die Dauben eines Fasses nass macht, quellen sie auf, legen sich aneinander und an die Reifen, welche sie umschliessen. Bei dem Fass, wie bei dem Zylinder des Mouterde-Akkumulators trägt das Metall zu einer grösseren Dauerhaftigkeit bei und verhindert jeden Bruch oder jede Verbiegung, was bei den Plattenakkumulatoren sehr häufig vorkommt.

Gerade diese glückliche Anordnung verleiht dem Mouterde-Akkumulator in jeder Hinsicht etwas Solides. Der Zylinder des Akkumulators kann sich in der That unter der Einwirkung der aufquellenden Paste nicht mehr deformieren wie ein Kessel unter dem inneren Druck des Dampfes. Es schliesst also diese Konstruktion einen doppelten Vorteil in sich. Erstens behält sie die ursprünglich cylindrische Form bei und zweitens hält sie die wirksame Paste in den Rinnen des Zylinders fest. Das Aufquellen des wirksamen Materials ist also Mitbedingung für ein gutes Arbeiten des Akkumulators.

Die äussere Oberfläche des positiven Zylinders ist glatt und trägt keine Oxydschicht. Sie wird also nicht nutzbar gemacht und kann auch nicht verwendet werden. Denn wenn die äussere Fläche des positiven Zylinders mit Rinnen versehen und jede derselben mit der wirksamen Paste bestrichen wäre, so würde der Durchmesser der Ringe zunehmen. Dieselben würden sich dann aus demselben Grunde, aus welchem sich die inneren Ringe an die Innenwand anlegen, von der Aussenwand loslösen.

Die negative Elektrode des Mouterde-Akkumulators besteht aus einem Zylinder, dessen Rippen an der äusseren Oberfläche sitzen. An der negativen Elektrode findet kein Aufquellen statt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei keinem Akkumulatorensystem die negative Elektrode eine Zerstörung infolge der Auflockerung erleidet. Deswegen befinden sich bei dem Mouterde-Akkumulator die Rippen und die negative aktive Masse auf dem äusseren Umfange des Zylinders und die Innenfläche wird hierbei unbenutzt gelassen.

Die Rippen des negativen Zylinders sind höher als die des positiven, die von ihnen gebildeten Rinnen daher tiefer. Daher wird es nicht möglich, dort eine grössere Menge aktiver Masse unterzubringen als an der positiven Elektrode. Die negative Elektrode besitzt also anfänglich eine grössere Kapazität als die positive und auf diese Weise wird im voraus die Zunahme an Kapazität, welche bei der positiven Elektrode gewöhnlich eintritt, ausgeglichen. Die vorzeitige Entwickelung des Wasserstoffs an der negativen Elektrode wird vermindert und der Wirkungsgrad erhöht.

Ist die aktive Paste einmal in die Furchen gefüllt, so wird der negative Zylinder mit einer durchbrochenen Bleiführung überzogen, um den durch das Laden des Akkumulators sich bildenden Bleischwamm festzuhalten, so dass er nicht herunterfallen kann. Ausserdem ist der negative Zylinder zwischen den Rippen durchlöchert, um das Eindringen des angesäuerten Wassers in die wirksame Masse zu erleichtern. Ist er soweit fertig, so wird er in den positiven Zylinder hineingesteckt, von welchem er durch einen Halter isoliert wird.

Die zylindrische Form der positiven Elektrode, deren äussere Oberfläche nicht unbenutzt gelassen wird, macht ein besonderes Gefäss, welches wie bei den gewöhnlichen Akkumulatoren zur Aufnahme der Elektroden und des Elektrolyten bestimmt war, überflüssig, und daher ist bei dem Mouterde-Akkumulator der grössere positive Zylinder, der unten mit einem angelöteten Boden versehen ist, Elektrode und Gefäss zu gleicher Zeit.

Darin liegt auch ein wesentlicher Fortschritt, denn die Zerbrechlichkeit der Glas- und Ebonitbehälter hat schon für manche Betriebe die Anwendung der Akkumulatoren ausgeschlossen.

An dem oberen Teil des positiven Zylinders ist eine Bleikappe befestigt, welche durch eine Kautschukverbindung die Stromableitung in Form einer Röhre von der negativen Elektrode durchlässt. Der Erfinder hat demnach ein transportfähiges, haltbares und dichtes Akkumulatorelement geschaffen.

Die Kapazität dieses Elements erreicht 35 Watts pro kg einschliesslich der Flüssigkeit. Es eignet sich daher auch ganz besonders für Motorwagen. Fur Tramways wird das Element ausserdem noch mit einer Hulle von Bleiblech umgeben, welches dem Ganzen eine sehr grosse Steifigkeit verleiht

und das Zylindergefäss gegen äussere Stösse schützt. Die Ladung und Entladung soll fast unbegrenzt sein. Der Erfinder versichert, dass eine Reihe von Kurzschlüssen die Kapazität des Elementes vermehrt, indem dadurch die positive aktive Masse komprimiert wird.

Das geht auch aus den Untersuchungen hervor, die in dem »Laboratoire des Electriciens« in Paris gemacht wurden. Die nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf ein Element von 30 cm Höhe, 23,3 cm äusseren Durchmesser und 27,2 kg Gewicht ohne Flüssigkeit.

Reihenfolge der Messungen	Potentialunterschied		Kapazität	Wirkungsgrade	
	Zu Anfang	Zu Ende	Ampère-stunden	Quantität p. %	Energie p. %
Formierung 20 Amp. 24 Std. lang „ 12 „ 18 „ „ Entladung ungefähr 12 Amp.	1,95	1,80	79	—	—
Ladung bei ungefähr 20 Amp.	2,12	2,70	146	—	—
Entladung „ „ 12 „	1,94	1,80	107	73	58
Ladung bei ungefähr 20 Amp.	2,14	2,70	96	—	—
Entladung „ „ 12 „	1,95	1,80	82	85	70
Ladung bei ungefähr 20 Amp.	2,20	2,66	89	—	—
Entladung „ „ 12 „	1,95	1,80	79	89	70
Ladung bei ungefähr 20 Amp.	2,18	2,64	110	—	—
Entladung „ „ 18 „	1,93	1,78	75	68	55
Ladung bei ungefähr 20 Amp.	2,114	2,66	102	—	—
Entladung bei 29 Amp.	1,89	1,78	55,5	54	41

	Ladung in Ampères	Dauer der Entladung in Minuten	Intensität
1. Kurzschluss	20	20	350 bis 75
2. „	20	20	430 „ 75
3. „	20	20	450 „ 75
4. „	20	20	560 „ 90
5. „	20	20	430 „ 82

Neue Messung bei normaler Ladung

Versuchsplan	Spannung		Kapazität	Wirkungsgrad	
	Zu Anfang	Zu Ende	Ampère-stunden	Quantität p. %	Energie p. %
Ladung bei 20 Amp. bis zur Sättigung „ „ 10 „	2,10	2,64	126		
Entladung bei ungefähr 29 Amp.	1,88	1,78	57		
Ladung bei ungefähr 20 Amp.	2,14	2,65	72		
Entladung „ „ 12 „	1,93	1,78	99		
Ladung bei ungefähr 18 Amp.	2,10	2,54	116		
Entladung „ „ 12 „	2,01	1,81	99	87	74
Ladung bei 15 Amp.	1,99	2,54	119		
Entladung „ 12 „	1,92	1,79	109	92	78
Ladung bei 10 Amp.	2,07	2,98	201		
Entladung „ 10 „	2,01	1,73	155	77	66



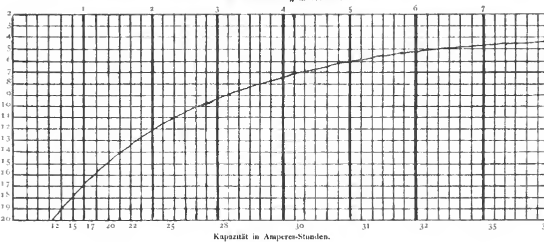


Fig. 5.

Das Diagramm Fig. 5 giebt die verschiedenen Kapazitaten bei den verschiedenen Entladungen an und zwar für ein Element von 35 Ampèrestunden, welches besonders für Tramways konstruirt ist und dessen positive und negative Elektrode zusammen 4 kg wiegen, der Boden und die Kappe 500 g und das Schutzblech 200 g. Das Gesamtgewicht des Elementes ist demnach 4,7 kg.

REFERATE.

Phasentransformator nach Ferraris-Arnó. Dr. L. Lombardi. (Elektrotechn. Zeitschr., Heft 46, pp. 704—706.)

In dem ersten Teil dieses Aufsatzes giebt uns Dr. L. eine elementare Theorie des Phasentransformators, welcher namentlich bei dem in letzterer Zeit von Prof. Ferraris und Ing. Arnó vorgeschlagenen Wechselstromsysteme für die Verteilung elektrischer Energie eine Hauptrolle spielt. Der Einfachheit halber betrachtet Hr. L. ein zweipoliges System, dessen fester Teil aus 2 um 90° gegeneinander geneigten Gruppen von primären und sekundaren Windungen, und dessen beweglicher Teil gleichfalls nur aus 2 ebenso gegeneinander situierten kurzgeschlossenen Windungssystemen besteht. Dadurch wird die Behandlung des Gegenstandes einfacher. Ist die primäre Spannung gegeben durch: $p = P \cos 2\pi nt$, wo P eine Konstante, t die Zeit und n die Schwingungszahl der EMK im primären Kreis bedeutet, so kann man den Ausdruck für die primäre und sekundäre Stromstärke schreiben:

$J_1 = A_1 \cos(2\pi nt - C_1)$, $J_2 = A_2 \cos(2\pi nt - C_2)$, und für die Stromstärke i, in dem Armaturkreise, welcher für $t = 0$ senkrecht auf den primären Windung ensteht, wird die Formel abgeleitet:

$$i_1 = \frac{M_1}{V_2} A_1 \left\{ \frac{d}{2\pi n} \cos[2\pi (n - n_1) t - C_1 - c_1] - \frac{s}{2\pi n} \cos[2\pi (n + n_1) t - C_1 - c_2] \right\}$$

$$- \frac{M_2}{V_2} A_2 \left\{ \frac{d}{2\pi n} \sin[2\pi n (n - n_1) t - C_2 - c_1] + \frac{s}{2\pi n} \sin[2\pi (n + n_1) t - C_2 - c_2] \right\}$$

Hierin spielen M_1, M_2 die Rolle der Koefficienten der gegenseitigen Induktion (und sind der Flache und der Anzahl der Armaturwindungen direkt proportional), n_1 giebt die Tourenzahl der Armatur pro Sekunde; ferner ist zur Abkürzung gesetzt worden: $c_1 = \operatorname{arctg} \frac{2\pi (n - n_1) l}{w}$, $c_2 = \operatorname{arctg} \frac{2\pi (n + n_1) l}{w}$

$$d = \frac{2\pi n \, . \, 2\pi (n - n_1)}{\sqrt{w^2 + 4\pi^2 (n - n_1)^2 l^2}}$$

$$s = \frac{2\pi n \, . \, 2\pi (n + n_1)}{\sqrt{w^2 + 4\pi^2 (n + n_1)^2 l^2}}$$

wo n und l den Widerstand, resp. den Selbstinduktionskoefficienten eines Armaturkreises bedeuten. Nachdem so die Armaturstrome als Funktionen der J_1 und J_2 ausgedrückt worden sind, werden dann ohne Schwierigkeit die Formeln abgeleitet, welche Abhängigkeit der EMK, welche von jenen in den festen Bewickelungen induziert werden, ebenfalls durch J_1 und J_2 ausdrücken. Diese Gleichungen werden dann für einige charakteristische Fälle bei Vernachlässigung der verhaltnismässig kleinen Glieder mit $\varsigma \cos c_2$, mathematisch discutiert, und es ergeben sich dann in einfacher Weise einige interessante Folgerungen über die Phasendifferenz $(C_2 - C_1)$ des primären und des sekundären Stromes, über die Phasendifferenz der betr. EMK in ihrer Abhängigkeit von der Belastung und über den Wirkungsgrad des Transformators. Letzteres wird leider nur flüchtig angedeutet. — In der Folge gedenkt Hr. L. über eine Reihe von Messungen zu berichten, die er an einem Phasentransformator im Züricher Polytechnicum ausgeführt hat. (Die ganze Abhandlung von Dr. L. ist übrigens schon vorher der »Academia dei Lincei« eingereicht.) —

L. S.

Photometrische Messungen an Wechselstrombogenlampen. W. Wedding. (Elektrot. Ztschr. Heft 47, pp. 716—721.)

Der Verfasser berichtet über seine an einer von der Firma Korting & Mathiesen (in Leutzsch bei Leipzig) stammenden Bogenlampe ausgeführten photometrischen Messungen. In vielen Tabellen und zahlreichen graphischen Darstellungen giebt er die Ergebnisse seiner Versuche in Bezug auf 1. den Einfluss der Reflektorstellung auf die Lichtentwicklung, 2. den Einfluss des Durchmessers der Kohlenstäbe, 3. in Bezug auf die Abhängigkeit der Lichtstärke von der Stromstarke und Arbeit wieder. Zum Schluss stellt er noch einen Vergleich zwischen Wechsel- und Gleichstrombogenlicht an. Wir empfehlen dem fachmännischen Leser eine genaue Durchmusterung der recht zahlreichen Sammlung von beigefügten graphischen Diagrammen. —

L. S.

Einige Angaben über die elektrolytische Abscheidung des Zinks. (El Rev. 1898. 70)

Die Hauptschwierigkeit bei der elektrolytischen Zinkabscheidung ist die Bildung von Zinkschwamm. Die Gegenwart freier Säure scheint die Bildung zu beschleunigen. Jedes Experiment dauerte ungefähr 17 Stunden, wobei jedesmal dieselbe Losung und dieselben gewundenen Zinkanoden gebraucht wurden. Bei einem Zinkniederschlag auf Eisen, der bei dem ersten Versuch aus einer frisch präparierten Zinksulfatlösung erhalten wurde, hat sich ein Saum von Zinkschwamm an der Eintauchstelle um die Platte herum gebildet. Je saurer der Elektrolyt gemacht wurde, um so mehr Zinkschwamm bildete sich. Zinkanoden scheinen nicht imstande zu sein, das Zink bis in seiner ursprünglichen Menge in der Losung zu erhalten, selbst wenn die Anodenoberfläche bedeutend grosser ist als die Kathodenoberfläche, was aus den folgenden Experimenten erhellt.

Experimente zur Bestimmung des Unterschiedes zwischen Anodenverlust und Kathodenaufnahme. Zusammensetzung des Elektrolyts, 40 ozs Zinksulfat, (Krystallisiertes Salz) auf eine Kanne (engl.) Wasser

No.	Gewicht des an die Kathode abgegebenen Zinks	Gewicht des an der Anode aufgelösten Zinks	Unterschied zwischen dem an der Kathode abgesetzten und dem an der Anode aufgelösten Zink
1	12,191 g	11,171 g	1,02 g
2	22,074 „	20,39 „	1,684 „
3	33,511 „	30,51 „	3,001 „

Diese Ziffern wurden gesammelt gelegentlich einiger Experimente zum Vergleichen der Niederschlage aus verschiedenen Zinklösungen, infolgedessen waren die langen Ruhepausen und die kurze Arbeitszeit für die Loslichkeit der Anoden nur günstig. Die Zahlen in der zweiten Reihe wurden erhalten, indem man die Anoden in Muslinbeutel steckte und die einzelne Wagschale mit der Anode wog.

Natriumcarbid Matignon. (Compt. Rend. 1 125.)

Dasselbe ist ein sehr interessanter Korper, der vielleicht noch mancher industrieller Anwendungen fähig sein wird. Wichtig ist, dass es bei Behandlung mit Wasser einen wasserloslichen Rückstand (Natriumhydroxyd) liefert, der gleichzeitig einen bedeutenden Handelswert darstellt. Es ist in völlig reinem Zustand ein weisses Pulver vom spez. Gewichte 1,575, in keinem bekannten Losungsmittel (unzersetzt) loslich, gegen Reibung und Stoss unempfindlich. Sauerstoff und trockene Luft wirken bei schwacher Erwärmung mit Lichterscheinung und Bildung von Natriumkarbonat darauf ein, Chlor, Brom und Jod verursachen schon bei gewohnlicher Temperatur Erwarmung und Zersetzung, Phosphor die Bildung von Natriumphosphid. In Wasser geworfen, entzündet sich das Natriumcarbid unter Explosion und Kohleabscheidung, Salzsäure zersetzt es, wobei Kochsalz, Kohlenstoff und Wasserstoff entstehen. Auch in Kohlensäure und schwefliger Säure wird das Carbid glühend, in Schwefelwasserstoff entwickelt es Acetylen; auf die Alkohole wirkt es unter Bildung von Acetylen und Alkoholaten zersetzend ein. — Alles in allem besitzt das Natriumcarbid eine ungleich hohere chemische Reaktionsfähigkeit als das Calciumcarbid und scheint in vielen Fällen nach Ansicht

Matignons direkt wie ein Gemenge von Natrium und Kohle zu wirken. Eine Bestätigung der Versuche bleibt übrigens abzuwarten, zumal eine gleichzeitige Arbeit von de Forcrand (Comptes Rend. t. 120) zu ganz anderen Resultaten gelangt. Zu Beleuchtungszwecken dürfte sich jedenfalls das Natriumcarbid nicht eignen.

Ueber die elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumlichtbogens. Victor v. Lang. (Ztschr. f. Elt. Wien. 1898. S. 93.)

Grätz[1]) hat die Thatsache näher studiert und gezeigt, dass eine Zersetzungszelle mit einer Aluminium- und einer indifferenten Platte (Kohle, Platin etc.) dem elektrischen Strome nur in einer Richtung ein Hindernis bietet, und solche Zelle beim Durchgange des Stromes in der Richtung Aluminium—Kohle mit einer elektromotorischen Gegenkraft (ε) von 22 V wirkt, während sie in der Richtung Kohle—Aluminium den Strom, abgesehen von der Wasserstoffpolarisation, ungehindert hindurchlässt.

Der angegebene Betrag von 22 V liegt in der Nähe der Zahlen, die Verf.[2]) seiner Zeit für die sogenannte elektromotorische Gegenkraft des Lichtbogens gefunden hatte, wenn derselbe zwischen Metallspitzen eingeleitet wird. Aluminium wurde damals nicht untersucht, die Bestimmung der betreffenden Zahl für dieses Metall bildet den hauptsächlichsten Inhalt der folgenden Zeilen.

Zwei vierkantige Aluminiumstücke wurden zum Teil rund abgedreht (Durchmesser 5 mm), zugespitzt und am anderen Ende an dicke Kupferdrähte geschraubt: letztere waren auf zwei Schlitten horizontal befestigt und konnten durch Schrauben bewegt werden. Von den aus Messing verfertigten Schlitten führten erstens Drähte zu dem Kabelnetz der Gleichstromzentrale (110 Volt), zweitens Drähte als Nebenschluss zu einem Weston'schen Voltmeter. In die Hauptleitung war ein ähnliches Instrument als Ampèremeter und ein Kurbelrheostat eingeschaltet. Der durch Nähern der Schlitten zwischen den Aluminiumspitzen eingeleitete Lichtbogen wurde durch eine Linse auf eine Skala an der gegenüberliegenden Wand projiciert und hierdurch seine Länge gemessen. Ein Teilstrich dieser willkürlichen Skala entsprach am Orte der Spitzen ungefähr einer Länge von 1,5 mm.

Mit diesen Ablesungen musste aber sehr geeilt werden, da es nie möglich war, den Bogen längere Zeit konstant zu erhalten: es bleibt daher immer sehr zweifelhaft, ob die erhaltenen Zahlen wirklich demselben Momente entsprechen und an die Genauigkeit derselben konnen daher von vornherein keine grossen Erwartungen gestellt werden. Diese Inkonstanz hängt damit zusammen, dass die Spitzen sehr rasch verschlacken und der Bogen dann auf eine noch reine Stelle überspringt.

[1]) L. Grätz: »Sitzungsberichte d. mathem.-phys. Kl. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. zu München«, 27 p. 223. 1897; Ch. Pollak: »Elektrotechn. Anz.« No. 53, p. 113, 1897. Diese Zeitschr.

[2]) V. v. Lang: »Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien«, (2) 95, p. 84, 1887.

In folgender Tabelle ist L die Bogenlänge in Teilen der willkürlichen Skala (1 p = 1·5 mm), A die Stromstärke in Ampères und V die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Aluminiumspitzen in Volt. Die Berechnung geschah nach der Formel von Ayrton:[3])

$$\text{(I)} \qquad V = \alpha + \beta L + \frac{\gamma + \delta L}{A},$$

in welcher α, β, γ, δ vier Konstante bedeuten. Die Werte der letzteren wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate gefunden:

$\alpha = 18{\cdot}78$, $\beta = 3{\cdot}13$, $\gamma = 46{\cdot}00$, $\delta = 12{\cdot}38$,

welchen Zahlen die hier unter v angegebenen Differenzen (Beobachtung weniger Rechnung) entsprechen.

	L	A	V	v		L	A	V	v
Juni, 19.	1	3·7	40	+2·3	Juni, 19.	4	9·8	42	+0·9
	2	3·5	40	−4·2		5	9·5	42	−3·9
	3	4·1	52	+3·5		4	9·4	43	+1·6
	1	3·7	40	+2·3		3	10·5	35	−1·1
	1	5·2	32	−1·1		1	10·8	31	+3·7
	1	5·7	37	+4·8		1·5	10·7	32	+2·5
	2	4·5	42	+1·2		2·5	10·0	39	+4·7
	4	8·0	40	−3·3	Juni, 22.	1·5	6.1	30	−4.0
	2	4·7	41	+0·9		1·5	5·5	33	−2·2
	1	6·0	30	−1·7		2	6·3	34	−2·3
	1	7·4	27	−2·8		2	5·6	36	−1·7
	1	8·4	26	−2·9		0·5	7·7	25	−2·1
	1	9·5	24	−4·1		3	7·0	40	−0·1
	0·5	13·0	22	−2·4		1	8·0	28	−1·2
	0·5	12·3	22·5	−2·1		1·5	7·0	34	+1·3
	2·5	10·4	39	+5·0		4	8·8	40	−2·2
	5	9·0	50	+5·6		5	8·4	43	−4·3
	2	11·1	32	−0·1		2	9·2	35	+2·2
	3	10·5	35	−1·1		3	8·9	39	+1·5
	6	8·5	52	+0·2		2·5	8·8	40	+4·6
	4	10·0	40	−0·9		2	9·0	38	+5·1
	3	10·5	35	−1·1					

Die Grosse α, d. i. der konstante Teil von V, giebt nun die sogenannte elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumbogens: ihr Wert 18·8 liegt in der That sehr nahe der von Grätz gefundenen Zahl $\varepsilon = 22$, von welcher noch der auf die Wasserstoffpolarisation entfallende Anteil abzuziehen wäre. Freilich ist hierbei zu bemerken, dass eine Berechnung nach einer anderen ähnlichen Formel zu sehr abweichenden Werten führen kann. So giebt die allerdings viel einfachere Formel

$$\text{(II)} \qquad V = \alpha + \frac{\delta L}{A}$$

für den konstanten Anteil $\alpha = 24{\cdot}9$, wobei die Fehlerquadratsumme (Σv^2) nun von 318 auf 409 und der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung von 1·9 auf 2·1 steigt.

Ob aber zwischen den zwei Grossen ε und α wirklich eine Beziehung stattfindet, dürfte nach dem folgenden sehr zweifelhaft sein. Verf. hat

[3]) Vgl. E. Voit: »Der elektrische Lichtbogen«, p. 32. Stuttgart 1896.

nämlich auch noch Versuche über die Potentialdifferenz des Lichtbogens angestellt, wenn nur ein Pol desselben aus Aluminium, der andere aus Kohle besteht. Während nun bei der Stromrichtung Kohle—Aluminium diese Differenz ebenso gross war wie bei der Verwendung zweier Kohlenspitzen, war sie für die Richtung Aluminium—Kohle ungleich niedriger. Die Berechnung der Beobachtungen nach der Formel (I) ergab

$$\alpha = 15{\cdot}41,\quad \beta = 2{\cdot}89,\quad \gamma = 24{\cdot}50,\quad \delta = 10{\cdot}71,$$

wobei die Summe der Fehlerquadrate gleich 149 und der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung 1·6 beträgt.

Die Formel (II) dagegen giebt

$$\alpha = 21{\cdot}15,\quad \beta = 23{\cdot}49$$

mit 219 als Summe der Fehlerquadrate und 1·9 als wahrscheinlichen Fehler.

Nach diesem Resultate konnte erwartet werden, dass auch durch einen Aluminium-Kohlenbogen Wechselstrom in Gleichstrom verwandelt werden kann. Es wurde also ein derartiger Lichtbogen mit Hilfe des Stromes der hiesigen Wechselstromzentrale (100 V), gespeist und in der That zeigte eine eingeschaltete Tangentenbussole zweifellos einen Gleichstrom in der Richtung Aluminium—Kohle an. Freilich konnten so nur etwa 6 Prozent des Wechselstromes in Gleichstrom verwandelt werden.

Dieses Verhalten des Aluminiums ist in vollem Einklange mit den Beobachtungen von Sahulka an dem Eisen-Kohlenbogen, es ist aber gerade entgegengesetzt der Wirkung des Aluminiums in der Zersetzungszelle, wo der aus Wechselstrom erhaltene Gleichstrom in der Richtung Kohle—Aluminium fliesst.

Verfahren zum Entfernen des Graphits aus Gasretorten.

(Ztsch. f. Bel. W. 1898. 357.)

Bei den bisher angewendeten Verfahren zur Entfernung des Graphits aus Gasretorten hat man heisse Luft, Dampf oder ein Gemisch aus beiden in die Retorten eingeführt und dadurch eine Verbrennung des inkrustierten Kohlenstoffes erzielt. Man verwendete hierzu Apparate, die in der Hauptsache aus einem Rohre bestanden, welches in die Gasretorte eingeführt wurde und der durch diese Rohre vermittelst eines Gebläses und dergl. getriebenen Luft oder dem Dampf eine möglichst grosse Heizfläche bot, damit der Graphit vermöge der hohen Temperatur des ihn treffenden Luft- oder Dampfstrahles möglichst rasch in ein gasförmiges Produkt verwandelt und so entfernt wurde.

In neuerer Zeit ist nun der sich in diesen Retorten ansammelnde Graphit eine wichtige Handelsware für elektrische und andere Zwecke geworden, und es ist deshalb erwünscht, nicht nur den Graphit aus den Gasretorten leicht entfernen zu können, sondern ihn so loszulösen, dass er in grossen Stücken von den Wandungen der Retorte abspringt.

Ein Verfahren, welches man hierfür anwenden kann, giebt Adam Roedel in Worms a. Rh. in der Patentschrift Nr. 93313 an. Kalte Luft wird durch eine mit beständiger Wasserkühlung versehene Röhre bis in den hinteren Teil der Retorte eingeführt, bestreicht den heissen Graphit und wird dann durch ein Steigrohr abgeleitet. Die Folge hiervon ist, dass, da der Graphit stark auf der Oberfläche abgekühlt wird, während er auf der unteren Fläche, mit der er an der Retortenwandung anliegt, noch eine hohe Temperatur hat, sich ungleichmässig zusammenzieht, Risse bekommt und abspringt, und zwar in verschieden grossen Stücken. Hierauf kann man den abgesprungenen Graphit leicht aus der Retorte entfernen.

Ein Apparat, der bei der Anwendung des vorliegenden Verfahrens Verwendung findet, ist in der beiliegenden Zeichnung (Fig. 6) veranschaulicht, und zwar besteht derselbe aus einem doppelwandigen Zylinder, welcher zur event. Kesselsteinentfernung auseinandergenommen werden kann. Durch die Oeffnung *L* wird die äussere Luft in den Zylinder, und zwar bis an den Boden der Retorte geführt, so dass dieselbe den Boden und die Retortendecke bestreichen muss und durch das Steigrohr entweichen kann. Ein Wasserzuleitungsrohr *WZ*, mit Ventil versehen, führt ununterbrochen beliebige Mengen kalten Wassers zur Bespülung und Kühlung des inneren und äusseren Cylindermantels zu, so dass die eintretende Luft abgekühlt und der Zylinder vor der hohen Ofentemperatur geschützt wird. Das angewärmte Wasser tritt bei *WA* aus und kann als Kesselspeisewasser, zu Badezwecken u. s. w. Verwendung finden. Eine schmiedeeiserne Muffe *m* bestimmt den Zwischenraum zwischen den beiden Rohren, während zwei Flantschen n^1 n^2 zum Ineinanderdichten der Röhren dienen. Ein schmiedeeisernes Rohrchen *r* dient dazu, das kalte zuführende Wasser bis in das hintere Ende des Zylinders zu führen.

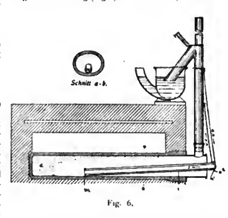


Fig. 6.

Die Wirkungsweise ist leicht ersichtlich. Die in dem doppelwandigen Rohre kalt gewordene Luft trifft bei ihrem Eintritt in die Gasretorte auf den heissen Graphit und veranlasst ein plötzliches Abkühlen desselben auf der Oberfläche. Hierdurch zieht er sich einseitig zusammen und springt ab. Der abgesprungene Graphit, der nicht wie bei den früher gebräuchlichen Ausbrennmethoden teilweise verbrannt ist, kann leicht aus der Retorte entfernt und weiter verwendet werden.

Elektrolytische Patinabildung.

(Uhlands techn. Rdsch.)

Wird Bronze längere Zeit der Luft resp. der Witterung ausgesetzt, so läuft sie an, überzieht sich wohl auch mit Grünspan, der nicht nur das Verrosten hindert, sondern dem Gegenstand auch eine schöne Farbe verleiht. Früher suchte man die Ursache der Patina in der Zusammensetzung der zum Guss verwendeten Metalle und besonders des Kupfers, heute weiss man, dass das Farbenspiel fast nur auf den Einfluss der Luft zurückzuführen ist, und zwar muss er als Begleiterschei-

nung bei der Bildung der kohlensauren Metallsalze angesehen werden. Am schönsten vollzieht sich dieser Vorgang in reiner Atmosphäre, während überall dort, wo die Luft, insbesondere durch Brennen schwefelhaltiger Steinkohle, verdorben ist, eine Bildung von Metallsulfiden auf Monumenten und Dächern eintritt. Kupfer zeigt ja grosse Affinität zum Schwefel und die Folge davon ist der schmutzigbraune Ueberzug von Schwefelkupfer.

Um Monumente und Dächer, besonders in grossen Städten, vor dieser Schwärzung zu schützen, giebt man ihnen einen Ueberzug, der sie gegen Schwefel intakt macht. Am geeignetsten sind die schon erwähnten Metallcarbonate, bei denen eine nachträgliche Schwefelbildung ausgeschlossen ist. A. Lismann-München hat nun ein Verfahren angewendet, nach dem er die kohlensauren Salze elektrolytisch niederschlägt, und zwar hat er in dem kohlensauren Kalk haltenden, natürlichen Wasser einen geeigneten Elektrolyt gefunden. Ja er hat seine Methode noch weiter ausgedehnt. Von geschwärzten Metallgegenständen hat er die Sulfidschicht entfernt und elekrolytich ein Patina hervorgerufen.

Bei Blechen würde sich das Patinieren etwa so gestalten: Man hängt sie in hintereinander geschaltete Bäder und benutzt als Kathode ebenfalls Bleche. Die Entfernung zwischen diesen letzteren and der Anode beträgt etwa 40 mm.

Zweckmässig ist es, zwei zu patinierende Bleche zu einer Anode zu vereinigen, indem man sie dicht zusammenhängt. Der Elektrolyt muss natürlich fortgesetzt durch Zu- und Abfliessen reguliert werden. Körper von bleibender Form, wie Schiffsbeschläge, gegossene Figuren u. a. m. stellt man in ein den Elektrolyten haltendes Metallgefäss, das die Kathode bildet. Auch hier muss natürlich eine fortgesetzte Regulierung des Elektrolyten beobachtet werden. Bei Korperu, die sich bereits am Ort ihrer Bestimmung befinden, wie Dächern, Beschlägen, Monumenten, ist das Patinieren schwieriger. In möglichst kleiner Entfernung von dem Körper bringt man die Kathode an und lässt zwischen Anode und Kathode den Elektrolyt langsam hindurchfliessen, oder man bringt, wie bei Monumenten, in gehöriger Entfernung die Kathode an, umhüllt das Ganze mit einem dichten Stoffe und führt den Elektrolyt zu.

Das Verfahren würde nach der »Ill. Ztg. f. Bl.-Ind.« etwa folgendermassen vor sich gehen: Die elektrolytische Flüssigkeit, also das Bad, enthält Carbonate gelöst, die bei der Zersetzung Kohlensäure freigeben. Natürliches kohlensaures Salze haltendes Wasser ist am geeignetsten. So führt die Münchener Quellwasserleitung durchschnittlich 0,017 pCt. an Kalk und Magnesia gebundene Kohlensäure und das Wasser hat sich gut als Elektrolyt verwenden lassen. Der in Wasser gestellten Kupferblech-Anode stellt man 4—5 cm entfernt die Kupferblech-Kathode gegenüber und lässt einen Strom von etwa 1 Ampère auf 1 qm Fläche einwirken. Die Spannung kann 3 Volt betragen. Als Folge der Salz- resp. Wasserzersetzung scheidet sich Sauerstoff an der Anode ab und oxydiert das Kupfer, während die gleichfalls zur Anode gehende Kohlensäure das Metall carbonisiert, so dass auf der Anodenfläche allmählich ein fester grüner Ueberzug entsteht. Natürlich muss der Elektrolyt fortgesetzt auf einer bestimmten, am besten ausprobierten, Konzentration gehalten werden. Je nach der Intensität der Oxydation hat man es in der Gewalt, dem Ueberzug eine dunklere oder hellere Farbe zu geben. Man kann auch zuerst den Oxydüberzug für sich herstellen und dann carbonisieren.

Ein neues Verfahren zur Vergoldung.

(Centralztg. f. Optik und Mechanik.)

Vom Ingenieur Touxe in Lausanne (Schweiz) ist ein neues Vergoldungsmittel, Chrysol genannt, erfunden worden, welches ohne Benutzung des galvanischen Stromes zur Anwendung kommt. Das Verfahren, welches sich bereits als sehr zweckmässig für viele Industriezweige erwiesen hat, bietet die Annehmlichkeit, dass damit, je nach Belieben, eine schwache oder starke Vergoldung in den verschiedensten Farbentönen herstellbar ist, und dass dem fertigen Gegenstande vorher die feinste Politur gegeben werden kann, indem diese durch die Vergoldung nicht beeinträchtigt wird. Die Ausführung des Verfahrens ist hochst einfach. Der gut gereinigte Gegenstand wird in das Chrysolbad gebracht und darin, je nach der Stärke der gewünschten Vergoldung, einige Sekunden bis Minuten belassen. Die so erzeugte Vergoldung ist sehr haltbar.

Die Elektrolyse, angewendet für Raffinadkupfer,

George L. Heath (Uhlands techn. Rdsch. n. Transact. Amer. Instit. of Min. Engin.)

Es sollen stets tadellose Niederschläge zu erhalten sein, wenn das Elektrolyt soviel freie Schwefelsäure enthält, dass alle Basen als Sulfate in Lösung bleiben, dass alles Ammoniak, welches durch Zersetzung der Salpetersäure entsteht, gebunden wird, und dass noch ein kleiner Ueberschuss an Säure übrig ist. Dieser Ueberschuss muss mit Zunahme der aufzuwendenden Stromstärke und mit der Menge vorhandener Unreinigkeiten im Kupfer erhöht werden. Auch in Gegenwart von reichlichen Mengen Eisen, Aluminium, Zink, Nickel etc. erzielt man gute Niederschläge, wenn man nur Stromdichten von ca 0,3 A benutzt. Salpetersäure allein in Lösung arbeitet auch ganz gut, es müssen aber dann immer 5 Proz. freie Salpetersäure vorhanden sein. Das Säuregemisch ist aber stets vorzuziehen. Nach Heath löst man 5 g Metall in 20 ccm Salpetersäure, verdampft unter Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe. Nach dem Abkühlen giebt man 2,7 ccm Salpetersäure hinzu. Diese Menge in Ammoniak verwandelt, kann jene Schwefelsäure nicht neutralisieren. Man verdünnt dann nach dem Losen des Kupfersulfates auf 120 ccm und elektrolysiert mit 0,25—0,3 At. Nach 12 Standen ist die Lösung farblos, und man prüft die Flüssigkeit auf Spuren von Kupfer, wozu Schwefelwasserstoff verwendet wird. Silber fällt mit in den Kupferniederschlag.

Elektrolytischer Niederschlag von Zink.

(Uhlands techn. Rdsch.)

Beim elektrolytischen Niederschlag von Zink scheint die Anwesenheit von freier Säure die Bildung von Zinkschwamm zu begünstigen. Die Bildung wurde von Zinkschwamm nach Sherard Cowper-Coles auf einer als Kathode dienenden Eisenplatte um so stärker, als bei längerer Benutzung desselben Elektrolyten dieser saner wurde; auch scheinen Zinkanoden nicht imstande zu sein, den Zinkgehalt der Lösung auf seiner ursprünglichen Stärke zu erhalten, selbst dann, wenn die Anodenfläche die Kathodenfläche bedeutend übersteigt.

Beizen, Polieren und Galvanisieren des Aluminiums.

Die bedeutende Ausdehnung, die das Aluminium als Material für die mannigfaltigsten Gebrauchsgegenstände immer mehr annimmt, hat namentlich dessen äusserliche Verschönerung im Gefolge. Die schöne weissmatte Grundfarbe dieses leichten Metalles ist e-o doch nicht immer ohne weiteres zu erhalten und noch heute existieren zahllose Vorschriften aus der Anfangszeit der Aluminiumsverarbeitung für Beizen und Brennen. Um die Farbe des Aluminiums am silberähnlichsten zu erhalten, legt man es, wie ein Fachmann in »Kraft und Licht« schreibt, in verdünnte Fluss-Säure und wäscht es dann sorgfältig im laufenden Wasser ab. An sehr dünnen Blättern und Drähten ist die Farbe schon weiss, weniger auf frisch bearbeiteten Flächen. Länge-

res Walzen oder Hämmern ohne Zwischenlage zwischen Hammer oder Walze und Metall geben letzterem einen bläulichen Schimmer. Nach langem Stehen wird das Metall bläulicher als frisch bearbeitetes Silber. Es überzieht sich dann mit einen dünnen Häutchen, das indess durch Waschen mit sehr verdünnter Salz- und Fluss-Säure (2 : 1000) leicht und rasch beseitigt werden kann. Auch ein schwacher Siliciumgehalt giebt dem Aluminium einen bläulichen Schimmer, der mit Zunahme des Siliciums in einen mehr grauen Ton übergeht. Man taucht auch das Metall in eine starke Auflösung von kaustischer Potasche, zieht das gereinigte Metall nachher durch eine Mischung von konzentrierter Salpetersäure ($^2/_3$ reine Salpetersäure und $^1/_3$ Wasser), alsdann durch eine Auflösung unverdünnter Salpetersäure und hiernach durch eine Mischung von Essig und Wasser zu gleichen Teilen. Wenn dies geschehen, ist das Metall sorgfältig in Wasser abzuspülen und in heissen Sägespänen zu trocknen.

Soll das Aluminium poliert werden, so macht man eine Mischung zu gleichen Gewichtsteilen Olivenöl und Rum und schüttelt dies zu einer Emulsion in einer Flasche durcheinander. Der Polierstein wird in diese Flüssigkeit getaucht, und das Metall ohne Anwendung von starkem Druck poliert. Grundiert wird Aluminium auf leichte Weise mit Olivenöl und Bimstein. Um das Aluminium so leicht wie reines Kupfer bearbeiten zu können, wird die Oberfläche mit einem Firnis, bestehend aus 4 Teilen Terpentinöl und 1 Teil Stearinsäure, oder mit einer Mischung von Olivenöl und Rum behandelt. Zum Polieren nimmt man einen Blutstein oder Polierstahl. Für das Polieren mit der Hand nimmt man entweder Petroleum oder eine Mischung, zusammengesetzt aus 2 Esslöffeln voll gewöhnlichem Borax, aufgelöst in 1 l heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugefügt werden. Wenn auf der Drehbank poliert werden soll, wickelt man um die Finger der linken Hand ein Stück Baumwollflanell (Barchent), welches mit Petroleum feucht zu halten ist, und bringt den angefeuchteten Flanell fortwährend in Berührung mit dem Metall, um es angefeuchtet zu erhalten. Sehr feine Wirkungen kann man erzielen, wenn man zuerst das Metall glänzt oder poliert und nachher in polierte Stanzen schlägt, worauf sich unpolierte Figuren in Relief zeigen. Eine sehr feine Appretur wird erreicht, wenn das Aluminium mit Bimstein und Wasser gerieben wird.

Ähnlich wie beim Silber lässt sich auch beim Aluminium, besonders bei etwas eisenhaltigem, eine Mattierung erreichen. Man taucht die Gegenstände kurze Zeit in Natronlauge, bis überall reichliche Gasbläschen auftreten, wäscht dann gut mit Wasser und lässt sie zuletzt längere Zeit in starker Salpetersäure liegen. Die Säure löst das Eisen oberflächlich weg, das Aluminium ist dagegen passiv; gegen Natronlauge verhalten sich beide umgekehrt, dieselbe greift nur Aluminium, nicht aber Eisen an. So kommt es, dass die Oberfläche rauh wird und den Eindruck einer gleichmässigen Mattierung gewährt. Durch geeignete Oberflächenbehandlung lässt sich dem Aluminium auch der Farbenton des oxydierten Silbers geben.

Seitdem das Aluminium zu den verschiedensten Gegenständen verarbeitet wird, hat man auch versucht, dieses leichte Metall zu färben und mit anderen Metallen, sei es durch Plattieren, Ansieden oder durch galvanische Niederschläge zu überziehen. Die bisher in Vorschlag gebrachten Verfahren haben ein befriedigendes Resultat nicht ergeben. Neuerdings versucht man, das Aluminium zuerst mit einer Silberamalgamschicht zu überziehen, was durch Eintauchen der Aluminiumgegenstände in ein heisses cyansilber- und cyanqueeksilberhaltiges Bad geschieht. Nach anderer Vorschrift wird das Aluminium zu galvanischen Überzügen vorbereitet durch Beizen in einem, freie Essigsäure haltenden Bade von essigsaurem Kupfer, essigsaurem Eisenoxyd, Salmiak und suspendiertem Schwefel und nachheriges Bürsten mit Messingbürsten. Die Schwierigkeit, Aluminium in Lösungen durch Eintauchen so zu verkupfern, dass die hauchdünne Kupferschicht auch festhaltet, ist bekannt. Am besten, obwohl auch nicht immer festhaftend, bewährt sich noch eine Lösung von Kupferkaliumoxalat mit freier Oxalsäure und Ammoniumchlorid.

Nach dem Verfahren der »Deutsch-Österr. Mannesmannröhrenwerke« werden galvanische Überzüge auf Aluminium in der Weise herzustellen versucht, dass man auf unten näher beschriebene Weise vor dem Einbringen ins Bad die Gegenstände durch Aufschmelzen oder durch Ansieden mit einem dünnen, aber festhaltenden Metallüberzuge versieht.

Beim Aufschmelzen löst man Metallverbindungen, welche im Reduktionsfeuer oder beim Erhitzen unter Luftabschluss bei mindestens 50° C. zu Metall reduziert werden, in Flüssigkeiten, welche das Aluminium nicht angreifen und sich gleichmässig auf den Gegenstand verteilen lassen. Nach dem Auftrocknen wird auf geeignete Weise erhitzt, worauf man einen festhaftenden, dünnen Metallüberzug erhält. Man bestreicht z. B. mit sogenanntem, in der Porzellan- und Glasmalerei vielfach angewandtem Glanzgold oder Glanzsilber und erhitzt nach dem Auftrocknen des firnisartigen Präparates in der Muffel auf 450—500° C., oder man bestreicht die Aluminiumgegenstände mit einer Masse, die man durch eine Lösung von 14—22 Teilen borsaurem Blei mit 1—5 Teilen Kupferoxyd und der nötigen Menge Terpentinöl erhält. Man erhält dann nach dem Einbrennen der Muffel einen dünnen Bleikupferüberzug. Auch kann man nach den vorhandenen Mitteilungen eine Lösung herstellen aus 17—24 Teilen salpetersaurem Silber, 4—9 Teilen Wasser, 8—14 Teilen Alkohol, welche Lösung man bei Lichtabschluss in eine solche aus 40—53 Teilen Alkohol, 2—5 Teilen Citronensäure, 4—6 Teilen Chlorkalium und 22—29 Teilen Kollodium giesst. Mit der erhaltenen Lösung werden die Gegenstände überzogen und nach dem Trocknen der Überzug eingebrannt, wobei fein verteiltes metallisches Silber als weisser Ueberzug auf dem Aluminiumgegenstand haftet.

Zum Ansieden werden die gut gereinigten, noch nicht getrockneten Gegenstände in einen der nachstehenden Sude gebracht: a) man löst Zinkstaub in einer kochenden Lösung von Ätznatron, lässt absetzen und verdünnt mit 5—12 Teilen Wasser; in diese zum Kochen gebrachte Mischung werden die Aluminiumgegenstände gebracht, worauf sie schnell einen festhaftenden Zinküberzug erhalten; b) man löst 1 Teil Kupfer- oder Eisenchlorid in 8—12 Teilen Wasser und bringt den Aluminiumgegenstand in die auf ca. 50° C. erhitzte Lösung. Er überzieht sich rasch mit Kupfer oder Eisen. Ein Zusatz von 2 Teilen Chlorkalium kann angewandt werden, ist zum Gelingen aber nicht erforderlich; c) man versetzt eine konzentrierte Kupfersulfatlösung mit einer $^1/_2$—2 prozentigen Kaliumchloratlösung und legt die Gegenstände in die siedende, mit gleicher bis doppelter Menge verdünnte Lösung. Das Aluminium überzieht sich hierbei mit einer dünnen Kupferschicht. Man kann nun entweder unmittelbar auf die so mit einer Metallschicht überzogenen Aluminiumgegenstände einen galvanischen Niederschlag erzeugen, oder man kann die Metallschicht zuerst noch verstärken. Eine rein metallische Oberfläche ist auch bei diesem Verfahren erste Bedingung.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Ofen. — Edgar Field Price in Niagara-Falls. — D. R. P. 93798.

Zur Erzielung eines gleichmässigen ununterbrochenen Arbeitsganges kann die Ofensohle beliebig

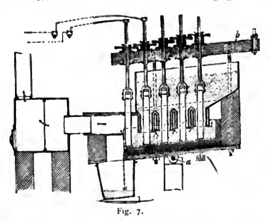


Fig. 7.

gehoben oder gesenkt und somit ihre Neigung zur Horizontalen der jeweiligen Beschaffenheit des Arbeitsgutes angepasst werden. Es wird dies in einfachster Weise durch Hebung bezw. Senkung des Balkens *b* erreicht, an dem der um die Achse *a* drehbare Ofen aufgehängt ist.

Herstellung einer Masse für elektrische Widerstände. — Louis Parvillée in Paris. — D. R. P. 94293.

Die Masse, welche bei geringem Volumen grossen elektrischen Widerstand besitzt, wird durch Mischen eines Metallpulvers (z. B. Nickel) mit Quarz, Kaolin, Thon, Feldspath od. dgl., Schmelzen, Mahlen der Schmelze, Pressen und Brennen hergestellt.

Giessform mit zurückziehbaren Lamellen für gerippte Akkumulatorplatten. — Firma A. Spiess in Siegen i. Westf. — D. R. P. 94383.

Die beiden von den Lamellenkämmen durchsetzten Formhälften werden durch ihr Eigengewicht während des Giessens gegen einander gehalten, während die Kämme durch ein von einer Handkurbel um einen bestimmten Winkel gedrehtes Zahnradsegment horizontal verschoben werden können, um die gegossene Platte vollständig frei auf eine der nach dem Giessen durch Ausübung eines Druckes auf einem Trittbebel auseinander geklappten Formhälften zu legen und leichtes Abnehmen der gegossenen Akkumulatorplatte und bequemes Reinigen der Formkästen zu ermöglichen.

Verfahren der Gewinnung von Metallen und Metall-Legierungen durch elektrische Erhitzung. — H. Aschermann in Kassel. — D. R. P. 94405 (Zusatz zum Patente Nr. 93744).

Die Gewinnung von Metall und Metall-Legierungen erfolgt im elektrischen Ofen durch Erhitzung eines Gemisches, bestehend aus dem Oxyde des einen und dem Sulfide eines anderen Metalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Metalles und dem Sulfide eines Nichtmetalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Nichtmetalles und dem Sulfide eines Metalles.

Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeiten mittelst Elektrizität. — Stefan Frum Nachf. in Budapest. — D. R. P. 94490 (Zusatz zum Patente Nr. 86650).

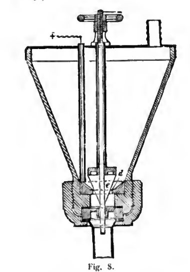


Fig. 8.

Die Einwirkung der Elektrizität auf die betr. Flüssigkeit findet beim Passieren der letzteren durch einen einstellbaren Schlitz statt. Derselbe wird von

einem achsial verstellbaren Kegel *c* und einem diesen Kegel umgebenden Ringe *d* aus Platin od. dgl., welche Teile je mit einen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden sind, gebildet.

Verfahren zur Verarbeitung zinn-, antimon- und edelmetallhaltiger Erze. — Johannes Apitz in Potsdam. — D. R. P. 94506.

Die Erze werden zunächst in bekannter Weise auf Rohmetall verschmolzen. Dieses wird sodann in einem Bade von Schwefelnatrium als Anode eingehängt und entzinnt. Der Rückstand, der kein Zinn mehr enthält, wird zur Gewinnung der übrigen Metalle nach bekanntem Verfahren weiter verarbeitet.

Herstellung von mit Zuckerstoffen überzogenem Carbid. — Marc Pierre Emmanuel Létang in Paris. D. R. P. 94639.

Calciumcarbid wird mit Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen zum Schutz vor Feuchtigkeit und zur Verflüssigung der Rückstände des Carbids überzogen.

Elektrischer Ofen. — Octave Patin in Puteaux, Seine. — D. R. P. 94641.

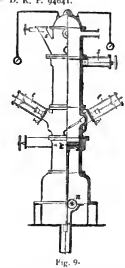


Fig. 9.

Der Ofen besitzt einen beweglichen Boden *k*, der durch eine geeignete Antriebvorrichtung *n* in demselben Masse, wie durch den Flammenbogen der beiden Elektroden *e e*, die durch die Beschickungsöffnungen *s s* eingebrachten Materialen umgewandelt werden, gesenkt wird. Das fertige Produkt wird somit nach seiner Fertigstellung vor jeder weiteren unnötigen Erhitzung durch den elektrischen Strom bewahrt.

Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. — Wilh. Majert in Grünau und Fedor Berg in Berlin. D. R. P. 94654.

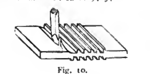


Fig. 10.

Aus der Oberfläche des Metalls durch einen Stahl abgelöste Teile werden von einer hinter der Schneide des Stahls liegenden Fläche zu geraden, spiralförmigen oder sonst zweckmässig verlaufenden Rippen aufgebogen, wobei die Biegefläche des Stahls auch von der Schneidfläche getrennt sein kann.

Vorrichtung zum Laden von Sammelbatterien. — Gottfried Stromberg in Helsingfors, Finnland. — D. R. P. 94668.

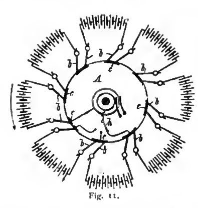


Fig. 11.

Diese Vorrichtung zum Laden von Stromsammlerbatterien mit der normalen Betriebsspannung besitzt eine Schalttrommel *A* mit einer Reihe von Stromschlussflächen *c*, Schleifbürsten *b* und einen Schaltarm *k*. Die Stromsammlerzellen sind gruppenweise so an die Stromschlussflächen angeschlossen, dass bei periodischer Drehung der Schalttrommel immer nur der der jeweiligen Differenz zwischen Lade- und Entladespannung der Sammelbatterie entsprechende Teil der Zellen auf kurze Zeit aus dem Stromkreise ausgeschlossen ist, während alle übrigen Zellen stets längere Zeit hindurch hinter einander geladen werden.

Einrichtung zur Vergleichmässigung der Arbeitsleistung einer mit einer Sammelbatterie verbundenen Dynamomaschine. — Ludwig Schroder in Hagen i. W. — D. R. P. 94672.

Am Schenkel der Dynamomaschine ist eine Reglerspule angeordnet, welche derartig mit der Batterie oder der Verbrauchsleitung verbunden ist, dass sie bei zunehmender Belastung das magnetische Feld der Dynamomaschine so schwächt, dass das Produkt aus Stromstärke und Spannung der Maschine sich möglichst gleich bleibt.

Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen auf elektrolytisch-chemischem Wege. — Carl Kellner in Wien und Hallein. — D. R. P. 94736.

In einer mit Quecksilberkathode versehenen elektrolytischen Zelle bekannter Art *I* (Fig. 12) wird eine Alkalisalzlösung der Einwirkung des Stromes unterworfen und das dabei abgespaltene Alkalimetall unter Bildung von Amalgam von dem Quecksilber aufgenommen. Dieses Amalgam wird durch die Pumpe *d* nach dem Reduktionsraum *II* geschafft und hier unter Einschaltung einer Sekundärelektrode *e* mit der zu reduzierenden Lösung in Berührung gebracht. Hier wirkt das Amalgam als

Lösungsanode, während an der Kathode *e* Wasserstoff auftritt, der die Nitroverbindung reduziert.

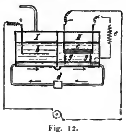


Fig. 12.

Die Regulierung der gewünschten Reduktion kann nun auf zweifache Weise geschehen.

1. Durch Veränderung des Hauptstromes.

2. Dadurch, dass man die Zersetzungsgeschwindigkeit des in *II* befindlichen Amalgams reguliert. Dies geschieht, wenn man die Kurzschlüsse *g* entfernt und die Amalgamanode durch einen Regulierwiderstand *e* mit der Kathode *e* verbindet.

Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. — C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh. — D. R. P. 95903.

Die wirksame Masse besteht aus Bleioxyden, welchen als Bindemittel Bleiacetat unter Zusatz von Wasser hinzugefügt wird, um nach dem Formieren eine feinporige Elektrode zu erhalten.

ALLGEMEINES.

Elektrizität im Rauch. In den »Proceedings« der Edinburger Royal Society finden wir eine von Lord Kelvin und Herrn Magnus Maclean herrührende kurze Notiz über die im Flammen-Rauch oder in dem bei der Verbrennung von Holzkohle entwickelten Rauch enthaltene Elektrizität.

Die beiden hekannten Elektrotechniker und hervorragenden Ingenieure haben sich bei ihren Untersuchungen dreier verschiedener Methoden bedient und die Resultate zu allen dreien untereinander verglichen.

Die erste gründet sich auf das bekannten elektrische Filter, welcher den Namen seines Erfinders Kelvin trägt. Mittels einer Luftpumpe wird der Rauch in den Filter getrieben und die jeweilige Potentialdifferenz an einem sehr empfindlichen Elektrometer gemessen. Hierbei wurde konstatiert, dass der Rauch von Kerzen, Petroleum- und Spiritus-Lampen, ebenso wie derjenige welcher vom Bunsen-Brenner herrührt, negative Elektrizität aufweist. Die Potentialdifferenzen lagen zwischen 0,27 Volt für den Bunsen-Brenner und 0,99 Volt für die Spirituslampe. Eine Flamme, welche unter geringem Druck leuchtet, giebt einen negativen Ausschlag, während jene unter Hochdruck im Gegensatz einen positiven zeigt. Holzkohle und Steinkohlen ergeben negative Elektrizität, wenn sie mit Flammen brennen, doch sobald sie flammenlos, etwa in einem Körper glühen, liefern sie positive.

Die zweite Methode besteht in der Beobachtung der Potentialdifferenz zweier Drähte von ein und demselben Metall, welche einerseits an einer Kupferplatte, andererseits mit einer Zinkplatte in Verbindung gebracht sind. Der zu untersuchende Rauch streicht zwischen den beiden Platten hindurch.

Bei Anwendung der dritten Methode, teilt man in der Notiz mit, strömt der zu untersuchende Rauch zwischen zwei zu einander parallel angeordneten Metallplatten durch und es wird sodann der jeweilige Verlust zwischen denselben anluotiert, doch scheint diese Methode nicht ganz verlässlich zu sein.

Galvanische Gold-Aluminium-Ueberzüge. Die »Chemisch-Technische Anstalt für Metallindustrie« in Berlin, Swinemünderstr. 91, liefert seit längerer Zeit neue galvanische Goldbäder zum Vergolden von Metallen. Diese neue Vergoldung besteht hauptsächlich darin, dass reine Aluminiumsalze gelöst und in der Lösung mit Alkalien neutralisiert werden.

Setzt man nun dieser alkalischen Aluminiumlösung etwas Goldcyanür zu, so erhält man zunächst silberweisse, durch einen grösseren Zusatz aber hochgelbe Goldaluminiumüberzüge. Diese Ueberzüge sind hart, infolge dessen sehr polierfähig und in der Politur unveränderlich.

Es konnen in den beschriebenen Aluminium-Goldbädern auch alle anderen Goldfärbungen beziehungsweise Legierungen galvanisch gefällt werden. So erhält man z. B. durch einen geringen Zusatz von Kupfercyanür feurig-rötliche, durch einen geringen Zusatz von Cadmiumcyanür hellere und rosenrote Legierungen; man hat es also vollkommen in der Gewalt, durch bestimmte Zusammensetzung des Bades beliebige Vergoldungen zu erzielen.

Die neue Vergoldung kann nicht allein zum Dekorieren von Metallwaren jeder Art, sondern auch zum Plattieren von Bijouteriewaren benutzt werden, indem die, in diesem Goldbade vergoldeten Waren mindestens ebenso haltbar sind, als die mechanisch plattierten sogenannten Doublé-Artikel.

Da durch die Neuerung nicht nur viel an Gold gespart, sondern auch eine sehr schöne und dauerhafte Vergoldung erzielt wird, sollte dieselbe in keiner Metallwerkstätte fehlen. (Metallarbeiter.)

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Sommer-Semester 1898. Beginn der Vorlesungen und Uebungen am 26. April. Vorlesungen für Elektrochemiker. Geh. Baurat Prof. Berndt: Beschreibende Maschinenlehre, 3 St. wöchentlich. Prof. Dr. Dieffenbach: Chemische Technologie, 2 St. wöchentlich Metallurgie, 2 St. wöchentlich Elektrochemie, 2 St. wöchentlich chemisches u. elektrochemisches Praktikum.*) Prof. Dr. Dingeldey: Höh. Mathematik I, 5 St. Vortrag, 3 St. Uebungen wöchentlich (für die zu Ostern Eintretenden). Prof. Dr. Finger: Organische Chemie I, 4 St. wöchentlich, Theerfarbstoffe II, 2 St. wöchentlich. Prof. Dr. Gundelfinger: Höh. Mathematik I, 5 St. Vortrag, 3 St. Uebungen wochentlich (für die im Herbst Eintretenden). Prof. Dr. Henneberg: Technische Mechanik, 3 St. wochentlich. Geh. Hofrat Prof. Dr. Kittler: Elemente

*) Das chemische, das chemisch-technische und das elektrochemische Laboratorium sind an allen Wochentagen (mit Ausnahme des Samstags) Vormittags 8—12 und Nachmittags 2—5 Uhr geöffnet.

der Elektrotechnik, 3 St. wöchentlich, elektrotechnisches Praktikum, 8 St. wöchentlich. Prof. Dr. Kolb: Analytische Chemie, 3 St. wöchentlich Prof. Krauss: Mechanische Technologie I, 2 St. wöchentlich, Maschinenzeichnen, 4 St. wöchentlich. Geh. Hofrat Prof. Dr. Lepsius. Geologie und Gesteinslehre, 2 St. wöchentlich, Mineralogisches und geologisches Praktikum, 2 St. wöchentlich. Geh. Baurat Prof. Lineke: Maschinenelemente, 3 St. wöchentlich, Konstruktions-Ueb., 3 St. wöchentlich. Prof. Dr. Schering. Physikalisches Praktikum, 3 St. wöchentlich. Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel: Anorganische Chemie, 6 St. wöchentlich, chemisches Praktikum.*) Elemente der organischen und und Agrikultur-Chemie, 3 St. wöchentlich. Prof. Dr. Wirtz: Elektrotechnische Messkunde, 2 St. wöchentlich. Prof. Dr. Zeissig: Experimentalphysik, 4 St. wöchentlich.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Hoffmann, Dr. Karl. Reichs-Chemikerkalender für das Jahr 1898. Leipzig. Verlag von Eduard Baldamus (Baldamus & Mahraun). 1897. Preis 4,25 M.

Der Reichs-Chemikerkalender, welcher für den Chemiker allmählich dasjenige werden dürfte, was Börnes Medizinalkalender für den Arzt ist, erscheint in diesem Jahre zum dritten Mal. Die neue Auflage weist gegenüber der älteren mancherlei Vorteile auf. So ist zunächst die Handhabung dadurch eine bequemere geworden, dass das Kalendarium in Verbindung mit den zum täglichen Gebrauch dienenden Tabellen in eine besondere Beilage zusammengefasst wurde, welche sich leicht und bequem als Taschenbuch in der Tasche tragen lässt. Die Gesetze und Verordnungen, sowie das Verzeichnis der akademisch gebildeten Chemiker des Deutschen Reiches befindet sich in dem grösseren zweiten Teil, und dasselbe enthält in grosser Vollständigkeit alle für den Chemiker wissenswerten Gesetze, eine Anzahl von Originalarbeiten, sowie im Anschluss an das Verzeichnis der akademisch gebildeten Chemiker noch ein nach den Wohnorten geordnetes Namensverzeichnis. Es ist nicht zu zweifeln, dass das handliche und praktische Buch sich ebenso viele Freunde erwerben wird, wie die vorhergehende Auflage.

Slaby, Prof. A. Die Funkentelegraphie, mit 22 Abbildungen und 2 Karten. Berlin 1897. Verlag von Leonhard Simion. Preis 2 M.

Der Verfasser dieses interessanten Werkes ist bekanntlich an dem Ausbau der Marconi'schen Erfindung durch die von ihm angestellten Versuche in hohem Masse beteiligt und der von ihm über das Gebiet der Funkentelegraphie am 1. November 1897 im Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses gehaltene Vortrag über diesen Gegenstand hat in den weitesten Kreisen Interesse erregt. Es ist deshalb mit Freude zu begrüssen, wenn der Verfasser die Resultate seiner Versuche in diesem Werke zusammenfassend niederlegt und damit so der Allgemeinheit leichter zugänglich macht. Es ist wohl nicht nötig, noch besonders mit empfehlenden Worten auf diese neue Erscheinung der Litteratur hinzuweisen. Dieselbe enthält in klarer übersichtlicher Darstellung alles das, was bis jetzt über das neu erschlossene Gebiet der Funkentelegraphie bekannt ist. Und schon aus diesem Grunde sollte keiner unserer Fachgenossen verfehlen, sich das interessante Werk anzuschaffen.

Venator, Max. English - German - Spanish - French Dictionary. Teil II. Leipzig. Verlag von A. Twietmeyer. M. 4,50.

Das kleine handliche Werkchen wird denjenigen, welche sich mit dem Studium der ausländischen Litteratur beschäftigen ebensowohl von grossem Nutzen sein, als denen, welche infolge ihres Berufes zur Korrespondenz etc. öfter fremdländische technische Ausdrücke benötigen. Dasselbe zeichnet sich noch besonders dadurch aus, dass bei allen chemischen Verbindungen immer auch die Formel angegeben ist.

Küster, Prof. Dr. F. W. Die Bedeutung der physikalischen Chemie für andere Wissenschaften. Antrittsvorlesung gehalten am 11. Dez. 1897 an der Universität Breslau. Göttingen. Vandenhoek & Ruprecht. 1898. Preis 0,60 M.

Minet, Adolphe. L'Electrochimie — Production électrolytique des composés chimiques — broschiert 2 fr. 50 c. Gebunden 3 fr.

In diesem Werke hebt der Verfasser besonders die industriellen Anwendungen der Elektrolyse zur Produktion der chemischen Verbindungen hervor. Er teilt es in zwei Abschnitte.

Der erste umfasst alles auf die anorganische Chemie bezügliche und zerfällt selbst wieder in drei Kapitel. 1) Elektrolyse des Wassers, worin der Verfasser, nachdem er der Untersuchungen Berthelots, Duters, D. Tommasis über diesen Gegenstand Erwähnung gethan, verschiedene Prozesse zur industriellen Gewinnung des Wasserstoffs beschreibt. 2) Elektrolyse der Säuren und Basen. 3) Elektrolyse der Salze, worin ein grosser Teil von der Elektrolyse des Chlornatriums und von der Fabrikation des Bleiweisses handelt.

Der zweite Teil umfasst alle die Anwendungen der Elektrolyse, die sich auf die organische Chemie beziehen; die Synthese des Alkohols, die Rektifikation und das künstliche Altern der Alkohole, die Herstellung der Farbstoffe, das Gerben, Reinigen des Zuckersaftes und ähnliche Fragen werden darin behandelt.

Adressbuch der chemischen und verwandten Industrien und Gewerbe von Oesterreich-Ungarn. Herausgegeben von der Abteilung für Chemie und Physik des Nieder-Oesterreichischen Gewerbevereins. Verlag von Eduard Baldamus (Baldamus & Mahraun), Leipzig und Wien. Preis elegant gebunden M. 15.

Für die in der Technik und Industrie stehenden Chemiker und Elektrochemiker ist zur Anknüpfung neuer Verbindungen, zur Herbeiziehung eines Interessentenkreises u. s. w. ein gutes Adressbuch ihrer Branche ein wirkliches und vielfach empfundenes Bedürfnis, und es ist deshalb die Herausgabe eines solchen für Oesterreich-Ungarn, wie es hier vorliegt, mit Freude zu begrüssen.

Dieses mit Unterstützung der österreichischen und ungarischen Handels- und Gewerbekammern in der Abteilung für Chemie und Physik des Nieder-Oesterreichischen Gewerbevereins bearbeitete Adressbuch enthält mehr als 15000 Adressen und giebt ein vollständiges Bild vor dem derzeitigen Stande der chemischen Industrie in Oesterreich-Ungarn. Das Adressenmaterial ist in 4 Teilen alphabetisch und nach Branchen geordnet, der I. resp. III. Teil enthält die Firmen von Oesterreich resp. von Ungarn alphabetisch geordnet mit den speziellen Daten über die einzelnen Firmen, der II. resp. IV. Teil die Firmen nach Branchen und innerhalb der Branchen alphabetisch geordnet nebst Angabe der näheren Adresse.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 2. 1. Mai 1898.

ÜBER HYDROLYTISCHE UND ELEKTROLYTISCHE DISSOZIATION.

Von *Dr. G. Platner.*

Im Anschluss an meine vorhergehende Mitteilung habe ich zunächst noch über einige weitere Thatsachen zu berichten, welche die hydrolytische Dissoziation der Salzlösungen erweisen.

Ein wegen seiner praktischen Wichtigkeit für die Theorie der Akkumulatoren vielfach untersuchter Prozess ist die Elektrolyse der Bleisalze. Hier hat die Theorie der elektrolytischen Dissoziation sich als nicht genügend für die Erklärung erwiesen. Von W. Loeb wurde festgestellt, dass unter Umständen manche organischen Bleisalze, z. B. Bleiacetat, sich bei der Elektrolyse in der Art glatt zersetzen, dass an der Kathode Blei, an der Anode Bleisuperoxyd sich abscheidet, während Essigsäure in der Flüssigkeit enthalten bleibt. Derselbe zieht hieraus auch den ganz richtigen Schluss, dass hier eine hydrolytische Dissoziation vorliegen muss. Auch Liebenow kommt hinsichtlich der andern Bleisalze zu Vorstellungen, die im Grunde auch auf nichts Anderes hinauslaufen, als eine hydrolytische Spaltung.

Ich selbst habe bei der Elektrolyse des Kaliumplumbats ($K_2 Pb O_3$) die Erfahrung gemacht, dass an der Kathode Blei neben Wasserstoff sich abschied, während bei der des ganz ähnlichen Natriumstannats ($Na_2 Sn O_3$) nur Wasserstoff dort auftrat. Offenbar wird der Unterschied dadurch bedingt, dass die Zinnsäure ($Sn H_6 O_3$) ihren Sauerstoff festhält, während die Bleisäure ($H_6 Pb O_3$) ihn leicht abgiebt.

Man hat es demnach mit einem Reduktionsprozess zu thun. Ein solcher wird ja auch in der am meisten verbreiteten Theorie der Bleiakkumulatoren angenommen. Indessen kann man sich nicht verhehlen, dass diese Theorie keineswegs einwandsfrei ist, und überhaupt eine befriedigende Erklärung hier noch aussteht.

Schon von Poggendorf wurde beobachtet, dass bei der Elektrolyse von Kupfersulfat sich unter Umständen Kupferhydrür an der Kothode abscheidet. Derselbe Stoff bildet sich nun auch bei der Reduktion der Kupfersalze durch unterphosphorige Säure und durch Natriumhyposulfat (Schützenberger).

Die unterphosphorige Säure übt ihre Wirkung lediglich durch Sauerstoffentziehung aus. Wie früher schon erwähnt, kann daher durch sie ein Metall nur dann reduziert werden, wenn es als Oxydhydrat in der Lösung vorhanden ist.

Dem zunächst gebildeten Oxydulhydrat z. B. $Cu_2 (OH)_2$ werden 2 Atome Sauerstoff entzogen und Kupferwasserstoff bleibt: $Cu_2 (OH)_2 = O_2 + Cu_2 H_2$. Die Bildung des letzteren ist eine längst bekannte Thatsache. Einen schlagenderen Beweis für die hydrolytische Dissoziation kann man sich wohl kaum denken.

Wendet man nun die unterphosphorige Säure auf Kaliumsilbercyanid an, so versagt sie ihre Wirkung. Wir müssen daraus schliessen, dass hier entweder das Silber nicht als Oxydhydrat vorhanden oder nicht

reduzierbar ist. Das letztere ist nun keineswegs der Fall. Cyan entziehende Reduktionsmittel fällen es. Zu diesem Zwecke verwendet man Zinnchlorür bei Gegenwart von Alkali. Man verfährt am besten folgendermassen: Die Kaliumsilbercyanidlösung wird zunächst durch reichlichen Zusatz von konzentrierter Kali- oder Natronlauge stark alkalisch gemacht, dann setzt man vorsichtig von einer klaren (!) Lösung von Zinnchlorür zu, bis die entstehende Fällung beim Umschütteln sich eben nicht mehr löst, sondern zu einer geringen Trübung Veranlassung giebt. Man kann dann das Silber allmählig als schönen Spiegel die innere Wand der Eprouvette überziehen sehen. Ist somit das Silber ohne Schwierigkeit zu reduzieren, so bleibt nur der Schluss berechtigt, dass es nicht als Oxydhydrat in der Lösung vorhanden ist. Somit ist die Zusammensetzung folgende: KOH, $HAgCy_2$. Dass das Cyankali hydrolytisch dissoziiert ist, beweist sein ganzes Verhalten gegen Metalle, die teils unter Wasserstoffentwicklung, teils bei Gegenwart von Sauerstoff sich darin lösen. Vereinzelte Ausnahmen bedürfen noch der nähern Erforschung. Man sieht also, wie die aus der Leitfähigkeit und den elektrolytischen Vorgängen gefolgerten Vorstellungen sich aus den chemischen Thatsachen direkt ableiten lassen.

Ferner sind zu erwähnen die etwas verwickelteren Zersetzungen durch die Thiosulfate. Es ist zunächst wohl zu beachten, dass nur durch sehr energisch wirkende Agentien, z. B. Natriumamalgam, ihnen der Schwefel direkt entzogen wird; hingegen findet dessen Abscheidung leicht durch Säuren statt.

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SO_3 + S$$

Nun geben Lösungen von Nickel-, Cobalt- und Merkurosalzen mit Thiosulfaten sofort schwarze Fällungen von Sulfiden, bei solchen von Blei-, Silber- und Merkurisalzen geht der entstehende Niederschlag nach einiger Zeit in schwarzes Sulfid über. Dieses Verhalten lässt keinen andern Schluss zu, als dass diese Salze hydrolytisch dissoziirt sind und ihre Säure auf die Thiosulfate einwirkt. Silberthiosulfat mit Wasser erwärmt, verwandelt sich in schwarzes Schwefelsilber, die Lösung enthält Schwefelsäure. · Der Prozess ist hier wohl der, dass zunächst etwas Thiosäure zu Schwefelsäure oxydiert wird, die dann zersetzend wirkt.

Wenn bei andern Metallsalzen keine gleichen Wirkungen eintreten, so muss die äusserst leicht erfolgende Bildung von komplexen Molekulen berücksichtigt werden, wodurch die Reaktion verhindert wird.

Als ich das beschriebene Verhalten bei Kupfersalzen durch Zusatz von einem Oxydationsmittel, nämlich Wasserstoffsuperoxyd, herbeizuführen suchte, wurde metallisches Kupfer reduziert, was der Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd analog sein dürfte.

Dass das Natriumthiosulfat selbst hydrolytisch dissoziirt ist, konnte ich schlagend durch folgende Reaktion erweisen: Wird eine Mangansalzlösung mit demselben versetzt und Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt, so fällt Manganoxydhydrat aus; das gleiche Verhalten zeigten Eisen- und andere Metallsalze.

Die Thioschwefelsäure hat die Neigung, leicht in Tetrathionsäure durch Sauerstoffaufnahme überzugehen: $2H_2S_2O_3 + O = H_2S_4O_6 + H_2O$. Ist das Natriumthiosulfat nun hydrolytisch gespalten, so wird durch diese Oxydation Natriumhydroxyd frei,

$$2NaOH + H_2S_2O_3 + O$$
$$= 2NaO_6H + H_2O + S_2O_3;$$
$$S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O;$$

indem sich tetrathionsaures Natron bildet und $2NaOH$ übrig bleiben. Diese bewirken dann die Fällung des Manganoxydhydrats.

Ohne Annahme der hydrolytischen Spaltung wäre eine Erklärung unmöglich. Bei Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd bildet sich auch Mangandioxydhydrat, genau also wie aus einer alkalischen Lösung von Mangansulfat sich dasselbe durch Wasserstoffsuperoxyd abscheidet.

Nach diesem kurzen Abriss über die hydrolytischen Erscheinungen, der, wenn auch noch recht unvollständig, doch das Wesentlichste enthält, verlohnt es sich, eine Gegenüberstellung der elektrolytischen und der hydrolytischen Dissoziation vorzunehmen.

Zur Aufstellung der ersteren hat zunächst noch eine Reihe physikalischer Erscheinungen geführt. Als solche sind zu nennen: Die Gesetze für den osmotischen Druck (van t'Hoff), die Dampfdruckverminderung der Lösungen, die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung derselben. Sie führte zu der Annahme, dass bei den Salzen, Säuren und Basen eine Vermehrung der Molekulzahl in den Lösungen stattfinden müsse. Hier ist zunächst zu betonen, dass jede Art von Dissoziation dieser Forderung gerecht wird. Sie sind also bei

der Frage nach der Art der Dissoziation nicht massgebend. Es bleiben somit nur die elektrolytischen Vorgänge.

Hier hat aber die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gleich eine schwere Niederlage erlebt und zwar bei der Aufstellung der Formel für die Berechnung der Dissoziationskonstanten. Aus dem Massenwirkungsgesetz für dissoziierte Gase, welches besagt, dass das Produkt der aktiven Massen der beiden Komponenten dividiert durch die aktive Masse des nicht dissoziierten Anteils einer Konstanten gleich ist, wurde die Formel $\frac{(\lambda v)^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda v) V} = K$ abgeleitet, worin V das Volumen in Litern, λ_∞ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, λv die jeweilige molekulare Leitfähigkeit bezeichnen. Es zeigte sich nun, dass gerade bei den neutralen Salzen, den stärkern anorganischen Säuren und Basen die Formel völlig versagte.

Damit war nun eigentlich bewiesen, dass das Wasser keineswegs nur als Verdünnungs- und Dissoziationsmittel wie etwa die Wärme wirkte, sondern mit den Bestandteilen des Lösungsmittels in direkte Beziehung trat, die nur chemischer Natur sein können.

Van 'tHoff hat mir vorgeschlagen, in obiger Formel den Exponenten in 1,5 umzuwandeln. L. Storch hat für eine ganze Reihe von Verbindungen den Exponenten berechnet, aber keine Übereinstimmung erzielt.

Ausser dem Wasser kommen nun noch in Betracht, wegen ihrer dissozierenden Wirkung als Lösungsmittel, Methylalkohol und Ameisensäure. Bei andern Flüssigkeiten ist die Dissoziation sehr gering (Kablukoff, Wakemann, Zelinsky etc.) oder es findet gar eine Verdoppelung des Molekulargewichts statt, wie es die Karbonsäuren, Oxime, Alkohole etc. bei der Lösung in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. zeigen.

Nun kommt aber Zarminovich-Tessarin bei Untersuchung der Ameisensäure, welche dem Wasser am nächsten steht, zu dem Resultat: „dass die Ameisensäure thatsächlich ein Lösungsmittel ist, das die Salze elektrolytisch sehr stark dissoziiert . . . . . . aber die Säuren, die sich im Wasser fast gänzlich dissozieren, thun es in der Ameisensäure gar nicht; noch mehr, sie scheinen in derselben eine bedeutendere Molekularaggregation zu haben als die ist, die dem einfachen Molekül entspricht."

Ferner heisst es, wie auch Andere bestätigen: „Übrigens ist die Thatsache allgemein d. h., dass die Ordnung der Dissoziation der verschiedenen Stoffe nicht dieselbe ist in den verschiedenen Lösungsmitteln."

Wo bleibt, so muss man fragen, hier das Gasgesetz und die daraus abgeleiteten Formeln?

Die Voraussetzung für seine Anwendung nämlich, dass das Lösungsmittel indifferent sich verhält zu dem gelösten Stoff, stimmt eben nicht, und das Suchen nach einem passenden Exponenten ist ein recht müssiges.

Bisher hat man eine hydrolytische Dissoziation nur für schwache Basen respektive Säuren angenommen, aber wo soll da die Grenze sein?

Eine andere Klippe bildeten gerade die Vorgänge, welche zur Aufstellung geführt hatten, nämlich die der Elektrolyse. Die schon von Daniell gegebene Erklärung, dass unter allen Umständen das Metall des gelösten Salzes an der Kathode auftrete und die Wasserstoffabscheidung etc. auf sekundäre Prozesse zurückzuführen sei, musste zunächst fallen gelassen werden. Die Erscheinungen bei der Polarisation, vor allem aber die Vorgänge in den Gasketten, welche sich als ein umkehrbarer Kreisprozess erwiesen, zwangen hierzu; man wäre sonst mit dem Energiegesetz in argen Konflikt gekommen.

Der direkte Beweis dafür, dass diese sekundären Vorgänge nicht stattfinden, liegt aber in den Wärmemessungen von Favre und Roche. Die Zersetzungswärme von Natriumkarbonat ($Na_2\ O,\ C\ O_2$, aq) beträgt 174,12 cal. Die bei der Elektrolyse derselben gemessene, der Batterie entzogene Wärmemenge dagegen 101,26 cal. Die lokale Wärmetönung in der Zersetzungszelle 13,54 cal. Die Differenz demnach 87,72. Die Bildungswärme von Natriumhydrat ist nun aber 86,9, von 174,12 abgezogen, bleibt 87,22 cal. Also kommt eine dem supponierten sekundären Prozess entsprechende Wärmetönung nicht zum Vorschein. Derselbe findet also wohl auch nicht statt. Ausser für Natriumkarbonat ist dieser Nachweis noch für eine ganze Reihe anderer Salze erbracht, kann also als allgemein gültig angesehen werden.

Zur Zeit besteht nun folgende Vorstellung (vergl. auch Bein, diese Zeitschr. II, H. 9): An der Wanderung nahmen sämtliche Bestandteile proportional der Konzentration und Geschwindigkeit der Jonen teil. An den Elektroden werden zunächst die mit der geringsten Haftintensität (C. Leblanc) respektive Lösungstension begabten Jonen abgeschieden. Diese Ausdrücke besagen, dass Ionen mit grosser Haftintensität leicht eine Ladung annehmen

und in Lösung gehen, sie aber schwierig abgeben, um in den molekularen Zustand zurückzugehen, und umgekehrt für solche mit geringer Haftintensität.

In einer Lösung von Chlorkalium sind demnach vorhanden die Kathionen *H* und *K*, die Anionen *Cl* und *O H* mit ihren Ladungen. *H* und *K* wandern zur Kathode, *Cl* und *O H* zur Anode. An der Kathode wird zunächst das mit geringerer Haftintensität versehene *H* abgeschieden. Dadurch dissoziiert sich ein neuer Anteil Wasser in *H* und *O H*. *H* wird wieder abgeschieden, *O H* verbindet sich mit *K*. Auf die Unwahrscheinlichkeit des letztern Vorgangs ist oben schon hingewiesen. Ferner vermag die Theorie der geladenen Ionen meines Erachtens nach den Transport einer gewissen Elektrizitätsmenge durch einen Elektrolyten zu erklären, aber wie die Uebertragung der jeweiligen Stromspannung dabei zu stande kommt, bleibt dunkel.

Elektrizitätsmenge ist doch noch nicht gleich mit Energiemenge. Ein Strom, welcher dieselbe Elektrizitätsmenge in Coulomb liefert, kann eine ganz verschiedene Potentialdifferenz und damit verschiedene Energie besitzen.

Bucherer hat denn auch nachgewiesen, dass man auch ohne geladene Ionen auskommen kann. Eine Anzahl anderer dunkler Punkte übergehe ich vorläufig.

So sieht man von den Theorien von Grotthus und Clausius an bis jetzt eine fortwährende Wandlung in den Anschauungen über den Vorgang der Elektrolyse sich vollziehen, hervorgegangen aus der Ueberzeugung von der Unvollkommenheit der gerade herrschenden Ansichten.

Vor allen früheren Theorien hat die der elektrolytischen Dissoziation einen grossen Vorzug, nämlich den, dass sie überhaupt den Begriff der Dissoziation eingeführt hat, und dem verdankt sie ihre gewaltigen Erfolge. Ob aber diese Dissoziation gerade in der supponierten Art vorhanden ist, das ist eine andere Frage.

An dem Bestehen einer Dissoziation muss also jedenfalls festgehalten werden. Das verlangen die erwähnten physikalischen Thatsachen, das verlangt die Erscheinung der Elektrolyse.

Bei der Frage nach der Art der Dissoziation hat man sich aber nicht durch den immer noch recht mysteriösen Prozess der Elektrolyse, für den eine wirklich zureichende Erklärung noch immer aussteht, leiten zu lassen. Hier haben die chemischen Prozesse die Entscheidung zu fällen. Die Frage nach dem Vorgang der Lösung muss von der Chemie beantwortet werden, und deren Entscheidung hat sich eine etwa aufzustellende Theorie der Elektrolyse anzupassen, und nicht umgekehrt aus dem oben erwähnten Grunde. Die Thatsachen der Chemie aber sprechen für die hydrolytische Dissoziation. Kurz noch einmal zusammengefasst sind dies folgende:

Erstlich das Verhalten der Metalle, wie Magnesium und Quecksilber, gegen die Lösungen der Salze; indem sie entweder unter Wasserstoffentwicklung oder unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs darin aufgelöst werden unter Abscheidung des entsprechenden Oxydhydrats.

Sodann das Verhalten der Metallsalze zu den chlorsauren Salzen, wobei Chlor oder Säure abgeschieden wird unter Bildung von Oxydhydrat oder basischer Salze. Ferner das Entstehen basischer und saurer Salze bei der Lösung vieler Metallsalze.

Die Vorgänge bei der Reduktion vermittelst Sauerstoffentziehung.

Der Umstand, dass mit vielen organischen Verbindungen basischer Natur die Säuren unter Beibehaltung ihres Wasserstoffs sich vereinigen (Anilinchlorhydrat, Phenylhydracinchlorhydrat etc. etc.).

Endlich und nicht am wenigsten das Gesetz der thermischen Konstanten von Tommasi, welches hierin seine völlige Erklärung findet. Bei jedem Vorgang der Lösung eines Metalles in einer Säure kommt ein konstanter Wert vor, das ist derjenige der Bildung der Basis. Dieser ist für jedes Salz derselbe, und das ist, kurz ausgedrückt, auch der Inhalt des Gesetzes von Tommasi. Dieses Gesetz beweist also ganz direkt, sowohl dass das Hydroxyd gebildet wird, als auch, dass es in Lösung bestehen bleibt.

Es ist nun schliesslich noch das Verhältnis der Säuren und Basen zum Wasser in Betracht zu ziehen. Bekannt ist, dass beide mit ein bis mehreren Molekülen Wasser häufig wohl charakterisierte Verbindungen eingehen. Ausser dem Monohydrat der Salpetersäure z. B. besteht ein Trihydrat ein Pentahydrat etc. Das Wasser (H—OH) hat die Eigenschaft wegen seines H-Atoms, welches das Metall vertritt, als Basis, wegen seiner OH-Gruppe, welche einer Säure radikal entspricht, als Säure funktionieren zu können, dadurch werden Säuren und Basen in Lösung den Salzen analog.

Hat man zwei Energiemengen, die gleich gross, aber von entgegengesetzter Richtung sind, so werden sie einander nur dann völlig in ihrer Wirkung nach aussen aufheben, wenn

sie räumlich zusammenfallen. Da nun die Atome eine wenn auch geringe räumliche Ausdehnung haben und auch raumlich getrennt sind, so können sie, auch wenn zwei etwa genau gleiche Affinitäten hätten, doch in ihrer Wirkung nach aussen nicht indifferent erscheinen. Es wäre dann auch keine Zersetzung mehr möglich. Ist nun ein chemischer Körper in einem Lösungsmittel verteilt, so muss er mit diesem resp. seinen Bestandteilen sich in ein chemisches Gleichgewicht setzen durch die ganze Masse hindurch, ebenso wie das Wasser in kommunizierenden Röhren gleich hoch steht. Wird nun dieses Gleichgewicht dadurch gestört, dass eine Kraft einwirkt, welche die Affinität eines oder des anderen Bestandes vermehrt resp. vermindert, so wird eine Umordnung der Bestandteile durch die Masse hindurch stattfinden, bis wieder Gleichgewicht herrscht.

Eine solche Störung bewirkt aber der Durchgang eines elektrischen Stromes. Die Intensität derselben wird dem Potential des Stromes proportional sein.

Wird die störende Kraft nun plötzlich beseitigt, so wird wieder eine Umordnung stattfinden, bis der ursprüngliche Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist. Diese liefert dann den Polarisationsstrom. Die Dauer der Einwirkung ist dabei ohne Belang. Um ein Pendel aus seiner Ruhelage um einen bestimmten Bogen abzulenken, ist eine gewisse Kraft nötig. Ich werde den Ausschlag nie durch längere Dauer der Wirkung erhöhen können. Beim Nachlass kehrt es in die Ruhelage zurück. Die Polarisation durch geringe Ströme findet dadurch ihre genügende Erklärung.

Wird eine reduzierbare, unlösliche (!) Substanz in gutleitender Verbindung mit einer indifferenten Elektrode durch reduzierende Lösungen, wie die unterphosphorigsauren Salze, Thiosulfate etc. reduziert, so entsteht positive Elektrizität.

Die Berechnung der Energieverhältnisse scheint mir nun die überraschende Thatsache zu ergeben, dass die positive Elektrizität einen negativen Wert hat, demnach sich zur sog. negativen, wie etwa Kälte zu Wärme verhält. Die Bezeichnungen müssten demnach eigentlich vertauscht werden. Ich würde alles dies noch nicht erwähnen, wenn nicht molekularphysikalische Erwägungen (Mewes) zu derselben Annahme drangten und nicht unsere ganze Auffassung der Energie eine Gleichstellung der Elektrizität mit den übrigen Kräften erheischten. Die umstandlichen kalorimetrischen Messungen dürften übrigens den Abschluss meiner Untersuchungen noch beträchtlich verzögern.

Übrigens handelt es sich hierbei nicht etwa um Peltiereffekte, und bildet ausserdem die Wirkung der Kälte in den Thermoketten ein Analogon. Wenn die bisherigen Elemente, soweit sie hierauf untersucht wurden (Jahn), nichts derartiges zeigten, so liegt dies daran, dass die Reduktion hier erst durch die Wirkung des Elementes zu stande kommt, und nur ein Vorgang, der von selbst vor sich geht, kann nach dem zweiten Hauptsatz der Energetik Arbeit leisten (Nernst).

Übrigens existieren bereits einige Elemente, welche mehr Elektrizität liefern als dem Calorienwerte, der in denselben stattfindendenchemischenUmsetzungenentspricht; hierauf und auf die versuchte Erklärung habe ich spater einzugehn.

Ich habe im Vorhergehenden den Vorgang der Lösung und seine Beziehung zur Elektrolyse vom Standpunkte des Chemikers beleuchtet. Man kann nicht verlangen, dass dieser fur theoretisch-physikalische Betrachtungen allein massgebend sein soll, aber man kann verlangen, dass er wenigstens in gebührender Weise berücksichtigt wird. Ob dies bisher in entsprechendem Masse geschehen, kann man füglich bezweifeln!

DER RIBBE-AKKUMULATOR.

Der in Deutschland und weiteren 15 Staaten patentierte Akkumulator ist in der Hauptsache daraufhin konstruiert, um überall da Verwendung zu finden, wo er selbst, — gleichviel, ob zu Licht- oder Kraftzwecken — mit transportiert werden soll. Er muss

zu diesem Zweck 3 Hauptbedingungen erfüllen. Er soll:

1. Möglichst geringes Eigengewicht bei entsprechender Leistung besitzen,
2. eine derartige Verteilung des Bleileiters, resp. der Masse haben, dass den Platten hohe Stromstösse ohne Nachteile für sie zugemutet werden können,
3. die Anordnung der Masse muss eine solche sein, dass ein Abfallen derselben — d. h. Kurzschlussbildungen zwischen den Platten — ausgeschlossen ist.

Zu Punkt 1 ist zu bemerken, dass nach Messungen Sachverständiger, sowie nach Prüfung durch die physikalisch-technische Reichsanstalt zu Charlottenburg eine komplette betriebsfertige Zelle inkl. Säure 7,7 kg wog und bei 12std. Entladung 92 Amp. Std.

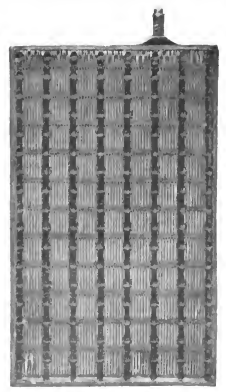


Fig. 13. Platte des Ribbe-Akkumulators.

ergab. Ebenso wiegt eine Trambahn-Batterie von 132 Zellen bei 16std. Entladung und ca. 300 Amp. Std. 3200 kg.

Zu Punkt 2 sei nur hervorgehoben, dass jede Elektrode einen sich über die ganze Platte erstreckenden Bleileiter in Gestalt einer

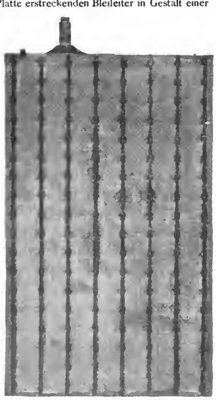


Fig. 14. Gepastete Platte des Ribbe-Akkumulators.

dünnen, entsprechend perforierten Bleiplatte hat, bei welcher sowohl eine gute Zu- resp. Ableitung des Stromes, wie auch eine innige Berührung des Bleileiters mit der ihn vollständig bedeckenden Masse gewährleistet ist.

Bezüglich des Punktes 3 ist durch nebenstehenden Skizze leicht ersichtlich, dass auch ein Abfallen von Masse ausgeschlossen ist, da die perforierten Celluloid-Platten nicht lose, wie sonst üblich, zwischen die Elektroden gestellt, sondern dieselben fest bedeckend und an einer grossen Anzahl von Punkten zu zweien durch sie hindurch fest miteinander verbunden sind. Eine Anzahl rechteckiger Celluloid-Stäbchen hält zudem alle Platten in entsprechenden Entfernungen voneinander, und bieten diese Anordnungen somit den weitesten Schutz sowohl gegen Abfallen von

Masse, wie auch gegen Werfen oder Berühren der Platten unter sich.

Eine Reihe neuer, zum Musterschutz angemeldeter, speziell für Trambahnzwecke konstruierter Anordnungen, die sich auf oxydationsfreie Verbindungen der Zellenkästen unter sich, ferner auf absolut sicher wirkenden Gasverschluss derselben u. a. beziehen, vervollständigen diesen neuen Akkumulator, der unzweifelhaft die beste Gewähr gegen jegliche Art von Betriebsstörungen bieten dürfte.

Die Erfindung am Akkumulator besteht ihrem Grundwesen nach in Abänderungen

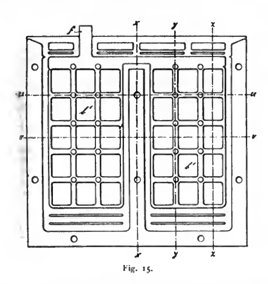


Fig. 15.

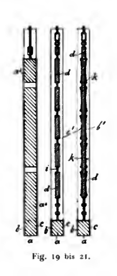


Fig. 19 bis 21.

bezw. Verbesserungen an den durch das Patent No. 84371 geschützten Doppelelektroden aus zwei mittels säurebeständigen Materials zusammengegossenen Trägerplatten aus nichtleitendem, ebenfalls säurebeständigem Material, wobei nach innen gekrümmte und von Widerlagern umrahmte Hohlraume zur Aufnahme der wirksamen Masse vorgesehen sind.

Die Elektrodenplatten bestehen aus Trägerplatten aus Celluloid, welche nach Zwischen-

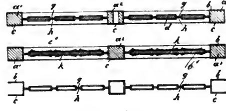


Fig. 16 bis 18.

fügung einer ebenen Bleiplatte mittels einer Celluloidlösung verbunden werden, wobei die Celluloidplatten so gepresst oder gestanzt sind, dass sie durch die Celluloidlösung an geeigneten Stellen unmittelbar verbunden sind. Hierbei umschliessen die Celluloidplatten die genannte Bleiplatte und sind mit einer Anzahl von Öffnungen versehen, deren Ränder die Widerlager für die wirksame Masse bilden.

Fig. 15 zeigt die neue Elektrode in der Ansicht.

Fig. 16 ist ein Schnitt nach der Linie *u-u* in Fig. 15.

Fig. 17 ist ein Schnitt nach der Linie *v-v* in Fig. 15.

Fig. 18 ist ein Schnitt nach der Linie *x-x* in Fig. 15.

Fig. 19 ist ein Schnitt nach der Linie *y-y* in Fig. 15.

Fig. 20 ist ein Schnitt nach der Linie *z-z* in Fig. 15.

Fig. 21 veranschaulicht die beiden zu einer Elektrode gehörigen Celluloidplatten im Schnitt nach deren Verbindung durch die Celluloidlösung.

Fig. 22 veranschaulicht einen Teil der zwischen die Celluloidplatten gelegten Bleiplatte.

Um den erforderlichen Abstand der einzelnen Elektroden zu erhalten und denselben gleichzeitig die nötige Stabilität zu geben, verwendet man einen Holzrahmen *a* mit den drei aufrecht stehenden Ständern $a^1 a^2 a^3$. Dieser Holzrahmen wird in der aus der

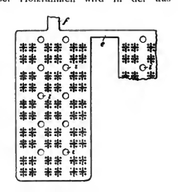


Fig. 22.

Zeichnung ersiehtlichen Weise zwischen die beiden Celluloidplatten *b* und *c* gelegt. Ausserdem aber wird noch die Bleiplatte *d* zwischen die Celluloidplatten gebracht, welche aus zwei oberhalb des Mittelständers a^2 durch einen Steg *e* (Fig. 22) verbundenen Teilen besteht und mit einer Fahne *f* zur Zu- und Ableitung des elektrischen Stomes versehen ist.

Die Bleiplatte *d* ist mit einer Anzahl von Bohrungen *i* versehen, dureh welche die Einbiegungen *g* und *h* der Celluloidplatten *b* und *c* einander berühren können. Ausserdem berühren die Celluloidplatten einander rings um die Bleiplatte *d* herum bis an den Rand des Holzrahmens *a*. Oberhalb der Bleiplatten *d* berühren die Platten *b* und *c* einander in der aus der Zeiehnung ersichtlichen Weise, wobei man verschiedene Ausbiegungen so anordnet, dass hinreichende Verbindungsfugen vorhanden sind und die Fahne *f* zur Zu- und Ableitung des Stromes nach aussen treten kann.

Die Berührungsflächen der Celluloidplatten *b* und *c* werden nun mit einer Lösung aus Celluloid in Aceton bestrichen und dann das Ganze unter Druck zusammengepresst.

Das Aceton verfliegt, nachdem es die zu verbindenden Flächen etwas gelöst hat, sehr schnell, wodurch die beiden Celluloidplatten derartig fest miteinander verbunden werden, als ob sie aus einem und demselben Stück beständen. Gerade hierin ist der grosse Vorteil vorliegender Erfindung begründet. Denn die beiden Celluloidplatten sind so fest miteinander verbunden, dass beim gewaltsamen Zerreissen das Celluloid eher neben der Schlussfuge als in derselben zerstört wird. Der Holzrahmen, welcher mit dem Elektrolyten gar nicht in Berührung kommt, wird zweckmässig in Paraffin ausgekocht oder auf geeignete Weise imprägniert. Die Bleiplatten *d* können in der aus Fig. 22 ersichtlichen oder auch in sonst beliebiger Weise durchbrochen werden.

Das aus dem Holzrahmen *a*, der Bleiplatte *d* und den beiden durch die genannte Lösung verbundenen Celluloidplatten *b* und *c* bestehende System besitzt nun zu beiden Seiten der Bleiplatte *d* eine Anzahl von Öffnungen, die von den in der aus den Fig. 17 und 21 ersichtlichen Weise aufgebogenen Celluloidrändern umrahmt sind. In diese Öffnungen wird die wirksame Masse *k* eingestrichen und durch abgerundete Stempel so eingepresst, dass die Masse in Form eines Gewölbes angeordnet ist, als dessen Widerlager die aufgebogenen Ränder der Celluloidplatten dienen.

Die Celluloidplatten *b* und *c* bilden ein weitmaschiges Gitter mit den Öffnungen b^1 und c^1. Die Ränder der Gitteröffnungen sind in der aus den Fig. 17 und 21 ersichtlichen Weise aufgebogen und dienen gewissermassen als Widerlager für die nach Art eines Gewölbes in die Gitteröffnungen b^1 und c^1 eingestrichene Füllmasse *k*.

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.*

(Fortsetzung).

Wir wollen zuerst die Fälle kennen lernen, bei welchen synthetische Reaktionen eintreten. Zu synthetischen Reaktionen neigen in erster Linie die Salze der Fettsäuren, doch sind auch hier Abweichungen zu konstatieren.

Das typischeste fettsaure Salz bezüglich der Elektrolyse ist das Kaliumacetat. Die Elektrolyse einer konzentrierten Lösung desselben wurde von Kolbe (Ann. chem. pharm. 69. 279) zuerst ausgeführt. Die Zersetzungsprodukte waren am positiven Pol Kohlendioxyd und Äthan, daneben fanden sich auch in geringen Mengen, wie Kolbe später sicher feststellte (Journ. f. pr. Ch. [2] 4. 46) Essigsäuremethylester, Ameisensäuremethylester, Kohlensäuremethylester, Methyläther und Aethylen. Die Bildung dieser Produkte lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen.

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3-COO-\\ CH_3-COO\end{matrix}}_{\text{Acetion}} = 2\,CO_2 + \underbrace{CH_3-CH_3}_{\text{Aethan}}$$

$$CH_3-COO + CH_3-COO- = \underbrace{CH_3-COO-CH_3}_{\text{Essigsäuremethylester.}} + CO_2$$

$$\begin{matrix}CH_3-COO-\\ CH_3-COO-\end{matrix} + O = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}{>}O}_{\text{Methyläther.}} + 2CO_2$$

Ameisensäuremethylester und Kohlensäuremethylester, sowie Aethylen sind Produkte weiter vorschreitender Oxydation.

Etwas andere Resultate erhielt Bourgoin (Compt. rend. 65. 998). Die konzentrierte neutrale Lösung des Kaliumsalzes lieferte ihm nur freie Essigsäure und etwas Kohlendioxyd neben Spuren von Kohlenoxyd am positiven Pol. Eine alkalische Lösung, welche gleiche Aequivalente Kaliumacetat und Kalihydrat enthielt, entwickelte am positiven Pol kein Kohlendioxyd (dasselbe wurde natürlich vom Kaliumhydroxyd aufgenommen); war das Verhältnis von Kaliumacetat zu Kalihydrat 2 : 1, so entstand Aethan. Dagegen erhielt Jahn (Wied. Ann. 37, 408) bei der Elektrolyse von Natriumacetat am positiven Pol wieder normaler Weise Kohlendioxyd und Aethan. Da bei seinen Versuchen am negativen Pol mehr Wasserstoff als Aethan entstand, so schliesst Jahn, dass ein kleiner Teil der Essigsäure durch den Sauerstoff an der Anode vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt sei. Diese Verbrennung der Essigsäure tritt nach Jahn in stärkerem Masse auf, wenn die Stromdichte an der Anode grösser genommen wird oder wenn die Lösung verdünnter ist. Das erstere dürfte sicherlich ein falscher Schluss sein, denn sekundäre Reaktionen verlaufen immer besser bei geringen Stromdichten.

Bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen von Kaliumacetat entsteht nach Murray (Journ. of chem. soc. 1892. 10; Proc. chem. soc. 1891. 134) an Gasen nur Sauerstoff am positiven Pol, in der Lösung findet sich freie Essigsäure. Es ist also einzig das Hydroxyl des Wassers an der Anode entladen worden, während der Essigsäurerest mit dem zurückbleibenden Wasserstoffion die freie Säure bildet.

$$\begin{aligned}&2\,CH_3-COO- + (2\,HO + 2H)\\ &= 2\,CH_3\ COOH + O + H_2O.\end{aligned}$$

Wie die Verdünnung der Lösung wirkt eine Verringerung der Stromdichte und Erhöhung der Temperatur; gegen 100° entsteht kein Aethan auch aus konzentrierten Lösungen.

Die Elektrolyse des essigsauren Kalis in Lösungen verschiedener Alkohole hat Habermann studiert (Monatsh. 7. 259). Diese Alkohole, sowie das essigsaure Kalium wurden in wasserfreier Form angewendet und überhaupt möglichst für Abschluss der Feuchtigkeit gesorgt. Bei der Elektrolyse einer äthylalkoholischen Lösung ohne Trennung der Pole bildete sich Wasserstoff und Aethan, in der Lösung schied sich äthylkohlensaures Kalium aus. Den gleichen Verlauf nahm die Zersetzung von Lösungen in Methylalkohol, Propyl- und Butylalkohol, nur entstanden methyl-, propyl- und butylkohlensaures Kalium.

Den Elektrolysenvorgang glaubt Habermann in folgender Weise formulieren zu müssen:

$$2\;\cdot\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ COOKa\end{array}\cdot\cdot\cdot \;+\; 2\;\cdot\cdot\begin{array}{c}H\\ |\\ O\\ |\\ C_2H_5\end{array}\cdot\cdot\cdot$$

$$= 2\,CO_2 < \begin{matrix}C_2H_5\\ Ka\end{matrix} + C_2H_6 + 2\,H.$$

In Wirklichkeit verläuft die Zersetzung nach dem alten Schema, wonach der Säurerest Kohlensäure abspaltet und zwei Methyle zu Aethan zusammentreten, während die Kohlensäure auf das am negativen Pol entstehende Kaliumäthylat unter Bildung von äthylkohlensaurem Kalium einwirkt, genau so wie Dumas u. Peligot (Ann. chem. pharm. 35. 284) dasselbe erhielten.

Von der Elektrolyse des Kaliumacetates wesentlich verschieden verläuft die des ameisensauren Natriums. Jahn (Wied. Ann. 37. 408) fand hierbei am positiven Pol an Gasen einzig und allein Kohlensäure, in Lösung bildet sich gleichzeitig Ameisensäure. Nach der Analogie des essigsauren Kaliums sollte man eigentlich am positiven Pol das Auftreten von Wasserstoff erwarten, dadurch dass 2 Säurereste ihre Kohlensäure abgegeben und die rückständigen Wasserstoffatome sich zum Molekül verbinden.

$$2\ H-COO- = H_2 + 2CO_2$$

Dies ist aber unter keinen Umständen beobachtet worden. Man kann nun annehmen, dass die Elektrolyse in folgender Weise verläuft. Ein am positiven Pol primär abgeschiedener Säurerest spaltet Kohlendioxyd ab und das freiwerdende Wasserstoffatom verbindet sich sofort mit einem zweiten Saurerest zu Ameisensäure.

$$H-COO- + H-COO = HCO_2H + CO_2.$$

Das nächste Homologe der Essigsäure, die Propionsäure liefert in der konzentrierten Lösung ihres Kalisalzes nur wenig Butan, als Hauptprodukt entsteht Aethylen neben Kohlensäure, in der Flussigkeit findet sich freie Propionsäure. Die synthetische Reaktion tritt also in den Hintergrund, der Reaktionsverlauf ist analog dem des ameisensauren Natriums.

$$CH_3-CH_2-COO- + HCH_2-CH_2-COO = CH_3-CH_2-COOH + \underbrace{CH_2=CH_2}_{\text{Aethylen}} + CO_2$$

In verdünnter Lösung entsteht überhaupt kein Butan. (Jahn Wied. Ann. 37. 408.)

Auch die Buttersäure ergiebt bei der Elektrolyse ihres Kalisalzes nur in geringen Mengen den dem Schema des Kaliumacetates entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Hexan, es entsteht auch hier der ungesattigte Kohlenwasserstoff, Propylen neben Kohlensäure und freier Buttersäure.

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-COO- \\ CH_3-CH_2-CH_2-COO- \end{matrix} = C_3H_7COOH + CH_3-CH=CH_2 + CO_2.$$

Ganz gleich verhalt sich das isobuttersaure Kalium, auch hier entsteht Propylen, Kohlendioxyd und freie Isobuttersäure. (Bunge Journ. d. russ. phys. Ges. 1889 I. 525).

Die nun folgenden Salze der höheren Fettsäuren reagieren wieder nach der Seite der Synthese hin. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumisovalerianat liefert nach Kolbe (Ann. chem. pharm. 69. 279) Diisobutyl und Kohlendioxyd, zugleich bildet sich hierbei auch etwas von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff Isobutylen und überdies noch Isobutylisovaleriansäureester.

$$2\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CH-CH_2-COO- = \underbrace{\begin{matrix} CH_3{>}CH-CH_2 \\ CH_3 \qquad\quad | \\ CH_3{>}CH-CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}}_{\text{Diisobutyl.}} + 2CO_2.$$

Das normale capronsaure Kali liefert nach Rohland (Zts. f. E. Ch. 4 120) das normale Dekan $C_{10}H_{22}$.

Brazier & Gossleth (Ann. chem. pharm. 75. 249) haben das isocapronsaure und oenanthylsaure Kalium der Elektrolyse unterworfen und die synthetischen Körper Diisoamyl, resp. Dihexyl erhalten. Im Falle des isocapronsauren Kaliums entstand nebenbei auch noch Amylalkohol, aber kein ungesattigter Kohlenwasserstoff, während beim oenanthsauren Kalium nebenbei Hexylen sich bildete.

Ueber die Elektrolyse des oenanthsauren Kaliums hat Rohland (a. a. O) genauere Studien gemacht und dabei gefunden, dass die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes merkwürdigerweise in umso stärkerem Masse erfolgt, je höher die Konzentration und die Stromdichte ist. In $5^0/_0$iger Lösung und mit 6 Amp. Stromdichte pro qdm. entstand nur das Dodekan.

Rohland hat auch das caprylsaure Kalium der Elektrolyse unterworfen und dabei das normale Tetradekan erhalten.

Kolbe hatte bei der Elektrolyse der Essigsäure und Valeriansäure angenommen, dass die erhaltenen Kohlenwasserstoffe die einfachen wirklichen Radikale vorstellten, dass also Methyl und Valyl entstünden. Andere Forscher waren aber der Meinung, dass diesen Radikalen im freien Zustande besser die doppelten Formeln zu geben seien, damit die Dampfdichten regular werden. Wurtz hat auf rein chemischem Wege diese Frage entschieden, indem er durch Behandlung gemischter Jodalkyle mit metallischem Natrium die sogenannten gemischten Radikale dargestellt hatte. Er versuchte nun auch die elektrolytische Methode, indem er

hoffte, durch Elektrolyse eines Gemisches zweier fettsaurer Salze eine Vereinigung der verschiedenen elektrolytischen Reste zu erzielen. Er erhielt in der That aus einer Mischung von isovaleriansaurem und oenanthsaurem Kalium das Jsobutylhexyl neben den gewöhnlichen Produkten jedes einzelnen Salzes und aus essigsaurem und oenanthsaurem Kalium das Methylhexyl. Letzeres erweist sich nun merkwürdiger Weise nicht als Normalheptan, sondern als 5 Methylhexan, so dass also bei der Bildung desselben eine molekulare Umlagerung des elektrolytischen Restes der Oenanthsaure eingetreten sein muss. (Ann. chem pharm. 96. 372).

Diese Mischelektrolyse suchte Bourgoin (Ann. chem. phys. [4] 14. 157) anzuwenden, um zum Methan zu gelangen und zwar aus einem Gemisch von essigsaurem und ameisensaurem Natrium. Er erhielt dabei an Gasen aber nur Aethan, Aethylen und Kohlensäure am positiven Pol.

Von den in der Folgezeit untersuchten zwei basischen Säuren und Derivaten der Fettsäuren sind synthetische Reaktionen nicht erhalten worden. Nur ein einziger Versuch, die Elektrolyse von cyanessigsaurem Kalium, die im Kolbe'schen Laboratorium von Moore (Ber. d. d. chem. Ges. 4. 519) ausgeführt wurde, ist nach der Seite der Synthese hin verlaufen, indem, allerdings nur in geringer Menge, Aethylenyanür entstand.

$$\begin{array}{l} NC-CH_2-COO- \\ NC-CH_2-COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CN \\ | \\ CH_2-CN \end{array} + 2\,CO_2$$

Im Jahre 1890 fanden dann Crum Brown und Walker (Ann. chem. pharm. 261. 107) einen neuen Weg zur Gewinnung synthetischer Produkte durch Elektrolyse, der eine glänzende Perspektive eröffnete.

Crum Brown ging von der Ansicht aus, dass Salze der Formel $R-COO-(CH_2)nCOO-Ka$ (R=Alkoholradikal) also die Esterkaliumsalze zweibasischer Säuren sich bei der Elektrolyse wie einbasische fettsaure Salze verhalten müssten. Dies geht aus einer Beobachtung Guthrie's (s. später) hervor, wonach die Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist, d. h. durch den Strom nicht abgespalten werden kann. Entspricht nun aber ein solches Esterkaliumsalz einem fettsauren Salz, so müsste nach dem allgemeinen Schema derselben die Synthese des Esters einer höheren 2 basischen Säure erfolgen.

$$2\begin{array}{l} (CH_2)n-COO\,C_2H_5 \\ COO- \end{array} = \begin{array}{l} (CH_2)n-COO\,C_2H_5 \\ | \\ (CH_2)n-COO\,C_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2$$

Sie führten den Versuch mit dem Aethylkaliumsalz der Malonsäure durch. Dasselbe wurde in konzentrierter Lösung in einem Platintiegel, der als Kathode diente, elektrolysiert. Die Anode bildete eine Spirale von starkem Platindraht, um eine hohe Stromdichte, etwa 300 Amp. pro qdm. zu erzeugen. Um die dabei eintretende ziemlich starke Erwärmung aufzuheben, wurde der Tiegel in kaltes Wasser oder eine Kältemischung eingestellt. Dabei zeigte es sich, dass nach längerer Elektrolyse sich der Tiegelinhalt in zwei Schichten geteilt hatte, die obere Schicht bildete ein Oel, das durch Fraktionieren gereinigt wurde und Bernsteinsäureester ergab. Es ist also die Reaktion in der gewünschten Weise verlaufen:

$$2\,CH_2\begin{array}{l} COO\,C_2H_5 \\ COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2$$

Brown und Walker untersuchten nun eine grosse Reihe derartiger Estersalze und konnten in vielen Fällen die beabsichtigte synthetische Reaktion erhalten. Wir haben es also mit einem sehr allgemeinen elektrolytischen Verhalten zu thun, dessen Wichtigkeit eine etwas eingehendere Behandlung verlangt. Es seien daher zuerst einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt, bevor an die Beschreibung der Resultate der Crum Brown'schen Arbeit gegangen werden soll. Das Ausgangsmaterial für diese Reaktion sind die Estersalze zweibasischer Säuren. Zu ihrer Darstellung stehen uns zwei Methoden zur Verfügung. Die einfachste Methode besteht darin, dass man die Diester der zweibasischen Säuren mit der zur Verseifung einer Estergruppe eben nötigen Menge alkoholischen Kaliumhydroxydes versetzt, also eine Halbverseifung vornimmt. Für gewöhnlich verläuft allerdings diese Halbverseifung nicht quantitativ, ein Teil des Diesters wird ganz verseift zum Dikaliumsalz der Säure, dafür bleibt ein anderer Teil des Diesters unangegriffen. Eine Trennung des Dikaliumsalzes vom Esterkaliumsalz ist meist nicht notwendig, da nur das letztere Esterprodukte ergeben kann, dagegen muss der unveränderte Diester entfernt werden. Dies geschieht dadurch, dass man den Alkohol, der zur Verdunnung angewendet wurde, zuerst im Kohlensäurestrom abdestilliert, den Rückstand in Wasser löst und mit Aether ausschüttelt. Die verbleibende Salzlösung wird dann zur richtigen Konzentration eingedampft und kann ohne weiteres zur Elektrolyse verwendet werden. Als günstigste Konzentration hat sich das Verhaltnis 1,5 Estersalz: 1 Wasser ergeben.

Dieses ist wegen der Leichtlöslichkeit der Esterkaliumsalze meist sehr gut herzustellen.

Nach der zweiten Methode kann man sich Esterkaliumsalze verschaffen, wenn man zunächst die Estersäure herstellt und diese durch Neutralisieren mit Kaliumkarbonat in das Kalisalz überführt. Die Estersäure gewinnt man aus dem Anhydrid der zweibasischen Säure durch Kochen mit der berechneten Menge absoluten Alkohols. Gewöhnlich wird hierbei eine reinere Estersäure erhalten, man schlägt diesen Weg aber nur dann ein, sobald die Halbverseifung des Diesters nicht durchzuführen ist.

Die Lösung des Estersalzes wird nun elektrolysiert und zwar, wie Versuche von v. Miller und Hofer darthun (s. später) am besten in dem von Hofer für die Elektrolyse organischer Säuren konstruierten Apparate. Die Estersalzlösung wird in diesem Fall an den positiven Pol gebracht, in den negativen Polraum füllt man einfach eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kalium ein, und nicht etwa auch Estersalzlösung, weil das Estersalz doch nur durch das am negativen Pol entstehende Kali verseift werden würde. Das im Verlaufe der Elektrolyse im negativen Polraum sich bildende Kaliumhydroxyd kann durch Einleiten von Kohlensäure immer wieder in kohlensaures Kalium übergeführt werden. Die in den positiven Polraum hinüberwandernden CO_3 Jonen beeinflussen den Prozess höchstens in günstiger Weise, insofern sie dort Kaliumkarbonat bilden, das etwa sich regenerierende Estersäure immer wieder neutralisieren kann.

Die Verarbeitung des Elektrolysenproduktes geschieht gewöhnlich in der Weise, dass man die gebildete Esterschicht im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung trennt, den Ester mit Calciumchlorid trocknet und der fraktionierten Destillation unterwirft, bei hochsiedenden Estern eventuell unter Anwendung des Vakuums.

Die von Brown und Walker gefundenen Resultate sind kurz die folgenden.

Die Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Malonsäure lieferte Bernsteinsäurerester in 60 Prozent der theoretischen Ausbeute.

Das Aethylkaliumsalz der Bernsteinsäure ergiebt 35 Prozent an Adipinsäureester. v. Miller und Hofer haben später bei Aenderung des Elektrolysenapparates und der Versuchsanordnung fast theoretische Ausbeuten erhalten.

Bei der Elektrolyse des Glutarsäureesterkaliumsalzes entstand der Ester der Korksäure oder Oktandisäure in 28 Prozent der theoretischen Ausbeute.

Sebacinsäureäthylester wurde aus dem Aethylkaliumsalz der Adipinsäure in 20 Prozent Ausbeute erhalten, Dodekandikarbonsäureester entstand aus dem Esterkaliumsalz der Korksäure, und in gleicher Weise lieferte die Elektrolyse des Sebacinsäureesterkaliumsalzes den Dekahexandicarbonsäureester, nur musste im letztern Falle die Elektrolyse bei 40° vorgenommen wurden, um zu verhindern, dass sich der Ester in fester Form ausschied und dadurch den Strom unterbrach.

In einer zweiten Abhandlung (Ann. chem. pharm. 274. 41) beschreiben Brown und Walker weitere Versuche der Synthese zweibasischer Säuren aus Esterkaliumsalzen. Sie gingen hierbei in erster Linie von solchen Säuren aus, welche Seitenketten enthielten. Bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Methylmalonsäure entstanden die Ester der beiden symetrischen Dimethylbernsteinsäuren, welche von Bischoff mit dem Namen Para-s- und Anti-s- Dimethylbernsteinsäure belegt wurden.

$$2\ {}^{CH_3}_{H}\!>\!C\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ COO\ - \end{matrix} = \begin{matrix} & H & \\ CH_3- & C & -COO\,C_2H_5 \\ & | & \\ CH_3- & C & -COO\,C_2H_5 \\ & H & \end{matrix} + 2\,CO_2.$$

In gleicher Weise bildeten sich aus dem Esterkaliumsalz der Aethylmalonsäure die Ester der beiden symetrischen Diäthylbernsteinsäuren. Ebenso gelang die Synthese der Tetramethylbernsteinsäure aus dem allerdings etwas schwierig zu gewinnenden Esterkaliumsalz der Dimethylmalonsäure. Eine merkwürdige Ausnahme zeigte das Aethylkaliumsalz der Diäthylmalonsäure. Es entstand hier bei der Elektrolyse nicht der erwartete Tetraäthylbernsteinsäureester, sondern ein neutrales Produkt, das sich nicht verseifen liess. Seine Zusammensetzung stimmte gleichfalls nicht auf die geforderte, sondern er besass 2 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Wasserstoff weniger, also die Formel $C_{14}\,H_{26}\,O_4$. Bei der Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr wurde unter Abspaltung von Alkohol eine Verbindung $C_{12}\,H_{20}\,O_3$ gewonnen. Vielleicht stellt dieser Körper einen Furfuranabkömmling von folgender Konstitution vor:

$$\begin{array}{c} C_2H_5-C \;-\; C-C_2H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ C_2H_5O-C\diagdown_O\diagup C-OC_2H_5 \end{array}$$

Die bisher beschriebenen Reaktionen sind die Hauptreaktionen, welche bei der Elektrolyse der Estersalze verlaufen. Wie bei der Elektrolyse der fettsauren Salze treten aber auch noch verschiedene Nebenreaktionen ein. Abgesehen von Oxydationswirkungen an der Anode, die man durch hohe Stromdichte, niedrige Temperatur und grosse Konzentration der Lösung möglichst einschränken kann, bilden sich in erster Linie hier die Ester der angewandten 2 basischen Säuren nach dem Schema des Methylacetats, die in diesem Falle aber sehr kompliziert zusammengesetzt sind.

$$\begin{array}{l} -COO-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5 \\ -COO-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5 \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} COO- \\ COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5. \end{array}$$

Diese höhern Ester haben Brown und Walker nicht zu isolieren versucht, sie finden sich in den höher siedenden Fraktionsrückständen.

Dagegen entstehen in grösseren Mengen die nach dem Schema der Propionsäureelektrolyse zu erwartenden ungesättigten Fettsäureester neben der freien Estersäure.

$$\begin{array}{l} -COO-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5 \\ -COO-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5 \end{array} = \underbrace{COO\,H-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5}_{\text{Bernsteinestersäure.}} + \underbrace{CH_2{=}CH-COO\,C_2H_5}_{\text{Acrylsäure.}} + CO_2$$

Diese Reaktion findet sich hauptsächlich bei den höheren Säuren und besonders bei solchen mit Seitenketten. So entsteht aus dem Esterkaliumsalz der Dimethylmalonsäure in ziemlicher Menge Methylacrylsäureester $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ CH_2 \diagup\!\!\diagup \end{array} C-COO\,C_2H_5$ und bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure Aethylcrotonsäureester.

Noch eine weitere Reaktion tritt ein. Es bildet sich bei den substituierten Malonsäuren neben den synthetischen Produkten und der ungesättigten Säure eine einbasische Fettsäure, die von der entsprechenden Malonsäure durch Kohlensäureabspaltung deriviert. Bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Aethylmalonsäure entsteht in dieser Weise neben dem Crotonsäureester der Buttersaureester.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH \begin{array}{l} \diagup COO- \\ \diagdown COO\,C_2H_5 \end{array} \\ CH_3-CH_2-CH \begin{array}{l} \diagup COO- \\ \diagdown COO\,C_2H_5 \end{array} \end{array} = \underbrace{CH_3-CH{=}CH-COO\,C_2H_5}_{\text{Crotonsäure.}} + \underbrace{CH_3-CH_2-CH_2-COO\,C_2H_5}_{\text{Buttersäure.}} + 2\,CO_2.$$

Die Crum Brown'sche Reaktion, die mit den Esterkaliumsalzen der gesättigten Dikarbonsäuren in so eleganter Weise verläuft, versagt dagegen bei einer Reihe anderer Dikarbonsäureestersalze vollständig. Vor allem erweisen sich die Estersalze ungesättigter zweibasischer Säuren, also solcher mit einer Aethylenbindung für die Elektrosynthese als ungeeignet. In dieser Beziehung wurden die Estersalze der Fumarsäure, Maleïnsäure und Citraconsäure untersucht. Ausser harzigen Körpern entstand kein näher zu bestimmendes Produkt, die Hauptreaktion war also Oxydation des elektrolytischen Restes durch Sauerstoff. Auch Allylmalonsäure, in welcher die Aethylenbindung in einiger Entfernung von der Carboxylgruppe sich befindet, lieferte keine synthetischen Produkte.

Das Esterkaliumsalz der Phtalsäure und der Benzylmalonsäure, sowie die Salze der Oxysäuren wie der Aepfelsäure konnten in keiner Weise zur Synthese herangezogen werden.

In der Erwartung aus dem Aethylkaliumsalz der Oxalsäure den Oxalsäurediathylester zu erhalten, wurde die Elektrolyse desselben ausgeführt, es konnte aber nur festgestellt werden, dass das Anion der Oxydation anheimfällt, indem Kohlendioxyd und Aethylen sich bilden.

$$\begin{array}{l} -OOC-COO\,C_2H_5 \\ -OOC-COO\,C_2H_5 \end{array} + O = HCO_2H + 2\,C_2H_4 + H_2O.$$

Dagegen erhielt Walker wieder eine synthetische Reaktion bei dem Esterkaliumsalz der Camphersäure. (Journ. chem. Soc. 1893. 1. 495, Ber. d. d. chem. Ges. 26.

Ref. 539). Das Natriumsalz des Monoesters lieferte bei der Elektrolyse am positiven Pol Kohlendioxyd und den Ester der camphotetischen Säure $C_{16}H_{28}(COOH)_2$, sowie den Ester der ungesättigten campholytischen Säure $C_8H_{13}COOH$, so dass also hier die Elektrolyse in der normalen Weise verläuft und der Beweis erbracht ist, dass die Camphersäure eine zweibasische Saure darstellt.

Eine Verallgemeinerung dieser elektrosynthetischen Reaktionen wurde in erfolgreichster Weise von v. Miller und Hofer (Ber. d. d. chem. Ges. 28. 2427) durchgeführt, und zwar dadurch, dass nicht die reinen Salze, sondern Gemische der verschiedensten Salze der Elektrolyse unterworfen wurden. Da sich fettsaure Salze und die Salze von Estersäuren zu Synthesen als besonders befähigt erwiesen hatten, so wurden in erster Linie Gemische zweier Vertreter derselben elektrolysiert. Es lässt sich voraussehen, dass in einem solchen Falle 3 synthetische Reaktionen nebeneinander verlaufen werden. An der Anode werden die Anionen des fettsauren Salzes mit denen des Estersalzes gleichzeitig abgeschieden, so dass sowohl die Kolbe'sche als die Brown'sche Reaktion in dem schon bekannten Sinne, erstere mit 2 elektrolytischen Resten des fettsauren Salzes, letztere mit 2 elektrolytischen Resten der Estersäure verlaufen muss. Da aber auch die Möglichkeit der Vereinigung zweier verschiedener Reste vorliegt, so kann auch eine neue Reaktion eintreten, die synthetische Bildung von Monokarbonsäureestern nach dem Schema

$$\begin{matrix} R - COO - \\ R_1 \begin{cases} COO - \\ COOC_2H_5 \end{cases} \end{matrix} = \underbrace{R - R_1 - COOC_2H_5}_{\text{Monocarbonsäureester}} + 2CO_2$$

Welche von diesen 3 Reaktionen der Hauptsache nach eintritt, hängt natürlich von den Versuchsbedingungen ab; auch hier ist selbstverständlich für hohe Stromdichte am positiven Pol, grosse Konzentration der Lösung und niedrige Temperatur des Elektrolyten zu sorgen, um sekundäre und tertiäre Reaktionen möglichst zu vermeiden.

Die Versuchsanordnung, welche bei der Ausführung dieser Elektrolysen innegehalten wurde, um die grösstmögliche Ausnutzung des Esterkaliumsalzes herbeizuführen und die entstehenden Ester, sowie das Esterkaliumsalz vor der verseifenden Wirkung des am negativen Pol entstehenden Kalis zu schützen, war die folgende. Die Pole wurden durch Diaphragmen getrennt, an den negativen Pol eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat gebracht, während das Gemisch des fettsauren Kalisalzes und des Esterkaliumsalzes in den positiven Polraum eingefüllt wurde. Um dabei das Eintreten der Brown'schen Reaktion möglichst zu verhindern, wurde ein Verhältniss des fettsauren Salzes zum Estersalz wie 3 : 1 gewählt; dasselbe blieb während der Dauer der Elektrolyse ziemlich konstant, so dass also eine stärkere Zersetzung des fettsauren Salzes vor sich ging. Die Lösung des kohlensauren Kalis am negativen Pol wurde durch Einleiten von Kohlensäure fortwährend in ihrer Zusammensetzung konstant erhalten. Die Elektrolysen wurden in dem später zu beschreibenden Elektrolysenapparat von Hofer vorgenommen und Stromdichten von 1—3 Amp per qcm an der Anode verwendet.

In erster Linie wurden das Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure mit einer Reihe von fettsauren Salzen der Elektrolyse unterworfen.

Mit essigsaurem Kalium lieferte dasselbe in sehr guter Ausbeute, etwa 70 pCt. der Theorie, Buttersäureester.

$$\begin{matrix} COO- \\ | \\ CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \\ CH_3-COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \\ + 2CO_2. \end{matrix}$$

Valeriansäureester entstand aus Bernsteinsäureesterkaliumsalz und propionsaurem Kalium. Mit buttersaurem Kalium bildete sich in vorzüglicher Ausbeute Capronsäureester, so zwar, dass die Elektrosynthese hier eine Darstellungsmethode vorstellt. Dieses Ergebnis ist im Zusammenhalt mit der Reaktionsweise des propionsauren und buttersauren Kaliums, wenn dieselben allein vorliegen, überraschend, denn diese Salze reagieren mehr nach der Seite der Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes hin. Im Gemisch mit dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure aber verhält sich der Säurerest nach dem Schema des essigsauren Kaliums, er spaltet CO_2 ab und das verbleibende Äthyl resp. Propyl vereinigt sich mit dem Rest des Bernsteinsäureestersalzes.

Mit isobuttersaurem Kalium entstand der Isobutylessigsäureester allerdings in nicht besonders guter Ausbeute.

In gleicher Weise wie mit dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure wurden die Versuche auch mit dem Esterkaliumsalz der

Malonsäure durchgeführt. Im Grossen und Ganzen erwies sich dieses Salz für die Synthese der Fettsäureester nicht so günstig, die Ausbeuten sind bedeutend geringer, die Reaktion verläuft zu nicht geringem Teil nach der Brown'schen Seite hin, auch konnten starke Oxydationswirkungen konstatiert werden.

Die gemischte Elektrolyse von Äthylkaliummalonat mit essigsaurem Kalium lieferte nur ganz geringe Mengen Propionsäureester.

$$\begin{matrix} CH_2 \begin{matrix} \swarrow COOC_2H_5 \\ \searrow COO- \end{matrix} \\ CH_3-COO- \end{matrix} = CH_3-CH_2-COOC_2H_5 + 2CO_2.$$

Ebensowenig glatt verläuft die Elektrolyse mit propionsaurem Kalium, wobei Buttersäureester erhalten wurde. Günstiger erwiesen sich wieder Gemische mit buttersaurem und isobuttersaurem Kalium, hier entstanden in normaler Weise Valerian- und Isovaleriansäureester. Mit normalvaleriansaurem Kalium wurde ferner noch der normale Capronsäureester, mit isovaleriansaurem Kalium Isobutylessigsäureester dargestellt.

Die grosse Bedeutung dieser Elektrolyse mit Anwendung von Mischungen zu synthetischen Zwecken geht aus einigen weiteren Beispielen hervor, die in der Zeitschrift für Elektrochemie 4.55 publiziert sind. In dem Falle der Tricarballylsäure konnte die neue Methode zu Constitutionsbestimmungen herangezogen werden, im Falle der Benylmalonsäure wurden synthetische Produkte erhalten, während dies Brown und Walker nicht gelang.

Die Tricarballylsäure ist eine dreibasische Säure folgender Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH-COOH \\ | \\ CH_2-COOH. \end{matrix}$$

Führt man in dieselbe successiv Estergruppen ein, so können 2 verschiedene Monoester und 2 verschiedene Diester neben dem eindeutigen Triester erhalten werden.

$$\begin{matrix} CH_2-COOC_2H_5 & CH_2-COOH \\ | & | \\ CH-COOH & CH-COOC_2H_5 \\ | & | \\ CH_2-COOH & CH_2-COOH \end{matrix}$$

Monoester

$$\begin{matrix} CH_2-COOC_2H_5 & CH_2-COOC_2H_5 \\ | & | \\ CH-COOC_2H_5 & CH-COOH \\ | & | \\ CH_2-COOH & CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Diester

$$\begin{matrix} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Triester.

Durch gewöhnliche chemische Reaktionen wäre es nun nicht gut möglich, den Sitz der Estergruppen z. B. in den Diestern festzustellen, dagegen gelang dies mit der von v. Miller und Hofer angegebenen Methode.

Zuerst wurde der durch Drittelsverseifung des Triesters der Tricarballylsäure gewonnene Tricarballylsäurediester resp. dessen Kalisalz mit essigsaurem Kalium gemischt der Elektrolyse unterworfen. Dabei entstand in grosser Menge neben anderen Estern Aethylbernsteinsäureester,' und damit ist der Beweis erbracht, dass in dem Verseifungsprodukt der asymmetrische Diester vorlag. Der symmetrische Diester dagegen hätte Methylglutarsäureester liefern müssen.

Bei der Darstellung des Tricarballylsäuretriesters durch Behandeln der Tricarballylsäure mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure entsteht neben dem Triester noch eine Diestersäure von gleichfalls unbekannter Konstitution. Auch diese wurde nach der Ueberführung ins Kalisalz mit essigsaurem Kali gemischt elektrolysiert. Das Elektrolysenprodukt lieferte gleichfalls Aethylbernsteinsäureester, so dass auch hier der asymmetrische Diester vorlag. Damit ist also die Elektrosynthese zum ersten Male zu Konstitutionsbestimmungen herangezogen worden, die auf anderem Wege nicht zu führen wären.

Eine merkwürdige Beobachtung wurde bei diesen Untersuchungen noch gemacht. Das Diesterkaliumsalz der Tricarballylsäure ist auch als eine Brown'sche Säure anzusehen, es musste also die Brown'sche

Reaktion bei der Elektrolyse eingehen. Dies ist aber nicht der Fall, bei der Elektrolyse des Diesterkaliumsalzes für sich entstand nicht die Spur eines Esters, die Flüssigkeit wurde im Gegenteil stark sauer, so dass also nur Regenerierung der freien Estersäure eintritt.

Dieser bemerkenswerte Unterschied der Reaktion nach Brown und nach v. Miller und Hofer legte den Gedanken nahe, dass ähnliche Verhältnisse auch bei den Estersäuren obwalten könnten, bei denen Brown und Walker keine Synthese erzielten. Dies zeigte sich in der That bei dem Esterkaliumsalz der Benzylmalonsänre. Als dasselbe mit essigsaurem Kalium gemischt der Elektrolyse unterworfen wurde, schieden sich grosse Mengen Ester aus, aus welchen nun merkwürdiger Weise nicht allein der normal zu erwartende Ester der Methylhydrozimmtsäure, sondern auch der nach der Brownschen Reaktion gebildete Dibenzylbernsteinsäureester isoliert werden konnten.

1) $C_6H_5-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COO-\end{matrix} + CH_3-COO- = \underbrace{C_6H_5-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5}_{\alpha\ \text{Methylhydrozimmtsäureester}} + 2CO_2$

2) $\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COO-\end{matrix} \\ C_6H_5-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup COO- \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH_2-CH-COOC_2H_5\end{matrix}}_{\text{Dibenzylbernsteinsäureester.}} + 2CO_2$

Auch die normalen Nebenprodukte der Brown'schen Elektrolyse sind entstanden, nämlich Hydrozimmtsäureester und Zimmtsäureester.

Es scheint also das essigsaure Kalium und damit auch andere fettsaure Salze eine besonders günstige Wirkung auf das Zustandekommen synthetischer Reaktionen auszuüben und die im Anschluss an diese Arbeiten im Münchner Laboratorium auszuführenden Untersuchungen dürften noch manches interessante Ergebnis liefern.

Eine neue Klasse organischer Elektrosynthesen fand Mulliken (Americ. Chem. Journ. 15.523, Ber. d. d. chem. Ges. 26. Ref. 884) auf. In einer Reihe organischer Substanzen, welche eine $-CH_2-$ oder $-CH-$ Gruppe neben stark negativen Gruppen enthalten, sind ein oder zwei Wasserstoffatome durch Natrium ersetzbar, also von sauren Eigenschaften. Diese Natriumverbindungen verhalten sich in alkoholischer Lösung als Elektrolyte, d. h. sie zerfallen unter dem Einfluss des elektrischen Stromes in Metall und den kohlenstoffhaltigen Rest als Anion. Diese Anionen verbinden sich in einigen Fällen direkt mit einander und es entstehen so synthetische Produkte.

Bei der Elektrolyse des Natriummalonsäureesters erhielt Mulliken den Aethantetrakarbonsäureester.

$$\begin{matrix}\begin{matrix}Na \\ H\end{matrix}\!>C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \\ \begin{matrix}Na \\ H\end{matrix}\!>C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} = 2Na + \begin{matrix} H-C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \\ | \\ HC\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

Die Natriumverbindung des Methantrikarbonsäureesters ergab den Aethanhexakarbonsäureester.

$$2\,Na-C\ (COOC_2H_5)_3 = 2Na + \begin{matrix}C=(COOC_2H_5)_3 \\ | \\ C=(COOC_2H_5)_3\end{matrix}$$

In gleicher Weise reagierten β Diketone und β Ketonsäureester, so das Acetylaceton, welches das Tetracetyläthen ergab und Acetessigester, der geringe Mengen von Diacetylbernsteinsäure lieferte.



$$\underbrace{\begin{array}{l} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \\ CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \end{array}}_{\text{Acetylaceton}} = 2H + \underbrace{\begin{array}{l} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \end{array}}_{\text{Tetraacetyläthan.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\;| \\ \qquad\qquad H \\ \qquad\qquad H \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OC_2H_5 \end{array}}_{\text{Acetessigester}} = 2H + \underbrace{\begin{array}{l} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\;| \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-COOC_2H_5 \end{array}}_{\text{Diacetylbernsteinsaureester.}}$$

Es verläuft also die Elektrolyse genau so, wie die Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen dieser Körper vor sich geht oder gedacht werden kann.

Diese Versuche führte Weems (Amerik. Chem. Journ. 16.569) weiter und konnte aus dem Natriummethylmalonsäureester den Dimethyläthantetrakarbonsäureester, aus dem Natriumaethylmalonsäureester den Diäthylathantetrakarbonsäureester erhalten.

Schliesslich hat Zelinsky (Chem. Ztg. 1895, 81) durch Elektrolyse der Kaliumverbindung des Nitroisopropans das Dinitrohexan erhalten.

$$\begin{array}{l} Ka-C_3H_6NO_2 \\ Ka-C_3H_6NO_2 \end{array} = 2Ka + C_3H_{12}(NO_2)_2.$$

Damit ist das bis jetzt bekannte Gebiet der Elektrosynthese erschöpft, alle weiteren Elektrolysen, zu deren Betrachtung wir nun kommen, liefern keine Synthesen mehr, sondern mehr oder weniger tiefgehende Zersetzungen. Eine Ausnahme bilden solche Elektrolyte, bei welchen die nach der Abspaltung des Kathions verbleibende Valenz an einem Schwefelatom sich befindet, bei denselben tritt direkte Vereinigung zweier Anionen unter Vermittelung der Schwefelatome ein, so dass, wenn auch kein Aufbau der Kohlenstoffkette, so doch wenigstens kein Zerfall der ganzen Gruppe erfolgt.

(Fortsetzung folgt.)

GALVANISCHE ELEMENTE DER ELEKTRIZITÄTS-GESELLSCHAFT „COLUMBUS" IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Schon lange Zeit ist man bestrebt, Trocken-Elemente zu erzeugen, welche nach ihrer Erschöpfung wie ein Sekundär-Element wieder geladen werden können. Wohl giebt es bereits eine Menge sogen. trockener Akkumulatoren (Blei-Schwefelsäure), aber jeder Fachmann weiss, dass dieselben ihre Zwecke nicht hinlänglich erfüllen. Vor allem sind diese Trocken-Akkumulatoren nicht betriebssicher und die denselben anhaftende Sulfatbildung macht eine langsame Entladung mit Ruhepausen insofern unmöglich, als dadurch eine Wiederladung fast gar keine Energie mehr zurückführen kann. Eine langsame, unter Umständen jahrelang dauernde Entladung muss aber ein fur die Haustelegraphie etc. bestimmtes Element, ohne Schaden zu nehmen, aushalten können, und für solche Zwecke eignet sich vortrefflich der Trocken-Akkumulator Columbus (Patent Heil), der von der am Eingang dieses Artikels genannten Firma hergestellt wird.

Dieser neue Trocken-Akkumulator hat weder sich auflösende Elektroden, wie die bisherigen Trocken-Elemente, noch besitzt er Schwefelsäure, wie die bekannten Akkumulatoren. Die elektromotorische Kraft desselben beträgt etwa 1,1 Volt und der innere Widerstand ungefähr 0,5 Ohm, die Kapazität kann mit Erholung bei einer Grösse von 145 mm Höhe und 75 mm Durchmesser 6—8 Ampére-Stunden betragen und die Ladung wird mit einer Stromstärke bis zu 5 Ampères bewerkstelligt. Ueberall da, wo als Ersatz der bisherigen Trocken-Elemente ein Sekundär-Element treten soll, ist der neue Trocken-Akkumulator vorzüglich geeignet.

Noch wollen wir bemerken, dass von der genannten Firma ein Trocken-Akkumulator mit einer etwas anderen Zusammensetzung als der eben beschriebenen, erzeugt wird, der eine elektromotorische Kraft von 1,5 Volt besitzt und die gleichen Vorteile (keine Selbstentladung und ohne Sulfatbildung) wie der andere besitzt. Die Ladung bei demselben (mit ca. 2 Ampère) ist beendigt, wenn die Spannung offen 2 Volt beträgt.

Ein hervorragendes Primär-Trocken-Element wird des weiteren von der Firma fabriziert, das keinen Verbrauch von Chemikalien in der Ruhe hat und die sehr hohe elektromotorische Kraft von 1,75—1,8 Volt besitzt. Besonders ist bei diesem Element die selbst nach dem angestrengtesten Betriebe erfolgende Erholungsfähigkeit zu erwähnen. Man kann das Element stundenlang kurz schliessen, und die Spannung steigt nach kurzer Zeit sogar wieder über die normale Höhe der gewöhnlichen Trocken-Elemente. Dieses Element ist ebenfalls für die Haustelgraphie, Telephone u. s. w. bestimmt.

Ein kräftig wirkendes Element, das gleichfalls von der Firma hergestellt wird, ist das Starkstrom-Element ohne Säure, dasselbe zeigt eine Spannung von 1,8 Volt. Der innere Widerstand ist dabei so gering, dass das Element bei Kurzschluss 30 Ampère ergiebt. Bei einer Stromentnahme von 10 Ampères beträgt die Stromspannung noch 1 Volt. Die Lösung und die Elektrode sind ohne Mühe zu erneuern; dieses Element eignet sich besonders zum Laden kleiner Akkumulatoren, Betrieb kleiner Motoren, Glühwirkungen u. s. w.

Zum Schlusse möchten wir noch eines nassen Elementes Erwähnung thun, welches einen konstanten Strom ohne Oxydierung des Wasserstoffes abgiebt. Der durch die Auflösung des Zinkes entstehende Wasserstoff wird an der besonders zubereiteten Ableitungselektrode erzeugt und in die Luft abgestossen. Kupfervitriol u. s. w. wird also bei diesem Element überflüssig. Das Element erzeugt einen schwachen, aber sehr konstanten Strom von monatelanger Dauer und dürfte die Meidinger Elemente ersetzen, ausserdem zeigt sich das Element als sehr reinlich im Betrieb, ein nicht zu unterschätzender Vorteil.

REFERATE.

Akkumulatoren und Dynamomaschinen im Fernsprechbetrieb. (Electrical Engineer. 98. 23.)

Als Beitrag zur Behauptung der Verwendbarkeit der Sammlerbatterien für Fernsprech-Vermittelungsämter verdient die Nachricht Beachtung, wonach das neu erbaute Vermittlungsamt in Binghamton (New York) zur Speisung der Signal-Glühlämpchen, sowie zur Bethätigung der Mikrophone am 7. Juli l. J. mit drei Chlorid-Akkumulatoren mit einer Entladestromstärke von 30 Ampère ausgestaltet wurde.

Vermöge einer zweckmässigen Anordnung stehen diese Batterien in einer solchen Verbindung, dass entweder die eine oder die andere für sich der Ladung unterzogen werden kann, während die anderen zwei oder die dritte infolge ihrer Leistung entladen werden, oder dass alle drei Batterien gleichzeitig geladen werden können.

Das Laden erfolgt wie das der Sammler unserer Post-Ambulanzwagen mittelst eines Motor-Generators, der den 500voltigen Wechselstrom des Stadtnetzes in einen 6voltigen Gleichstrom umwandelt.

Für das Anrufen des Vermittlungsamtes seitens der Abonnenten sind 25 Trockenelemente, für das Anrufen der Abonnenten seitens des Amtes ein kleiner Generator bestimmt, welcher von einem kleinen, im Erdgeschosse aufgestellten Wassermotor getrieben wird.

Für den Notfall, wenn der Generator den Dienst versagen sollte, ist zum Anrufen der auswärtigen Sprechstellen jeder der 12 Zentralschalter zu 50 Nummern mit einem Hand-Magnetinduktor versehen.

Das Amt ruft mittelst eines Tasters unter Inanspruchnahme beider zu den Abonnenten führenden Leitungsdrähte, der Abonnent dagegen nur auf einem der Drähte.

Sobald nämlich der Fernhörer vom Haken gehoben wird, streift der Umschaltehebel kurzdauernd an eine mit der Erdleitung verbundene Feder, und hierdurch — da der eine Batteriepol im Amte in bleibender Verbindung mit der Erde steht — gerät der Strom in Zirkulation durch den Elektromagnet der betreffenden Anzeigeklappe.

Als Signal für die Aufforderung der in demselben Saal bei einem entlegeneren Zentralschalter sitzenden

Telephonistin durch eine andere zur Herstellung der gewünschten Verbindung zweier Linien, die in verschiedene Zentralschalter eingeführt sind, dienen nicht Wecker, sondern die oben erwähnten Glühlämpchen von einem Viertelzoll im Durchmesser, mit einem Spannungsaufwand von 6 Volt.

Vermöge dieser Anordnung konnten bei den Abonnenten die durch Kurbel-Induktoren erregten polarisierten Wecker durch neutrale Wecker ersetzt werden, wodurch die Anlage wesentlich vereinfacht wurde.

Eine andersgestaltete Einrichtung ist nach »The Electrician« in dem Londoner Avenue-Telephon-Vermittlungsamte getroffen worden.

Im Maschinenraum befindet sich ein einpferdekräftiger Gasmotor, welcher behufs Ladens von Akkumulatoren eine Dynamo-Maschine von 15 Volt und 45 Ampère treibt, indem den Strom für die Mikrophone, sowie zum Prüfen und Herstellen von Verbindungen der Sprechlinien Akkumulatoren zu liefern haben.

Die Sammler werden sechs in einer Reihe geladen; entladen werden sie jedoch nur paarweise, da die Sprachübermittler der einzelnen Schalttafeln sämtlich in parallelen Stromkreisen eines und desselben Zellenpaares liegen.

Die zum Anrufen der Fernsprechstellen, sowie zur Wiedergabe des Rufes den Klingelstrom liefernden Magnet-Induktoren werden von einer Robinson'schen Heissluft-Maschine getrieben.

Aus diesem Abgehen von den älteren Systemen der Fernsprech-Anlagen ersehen wir deutlich das Streben einerseits nach der allmählichen Beseitigung der galvanischen Batterien und der Magnet-Induktoren, andererseits nach der Befreiung der Mieter von der Handhabung der zum Rufen des Vermittlungsamtes unentbehrlichen Stromerzeuger. Al.

Vernickelung von Eisen. (Elektrot. Anz.)

Als geeignetste Temperatur von Nickelbädern hat man bisher eine solche von 18—20° C. gehalten. Professor Förster in Dresden soll nunmehr gefunden haben, dass man bei Verwendung eines auf 50 bis 90° C. erwärmten Nickelbades beliebig starke Schichten von zähem, glänzendem und politurfähigem Nickel herstellen kann.

Schnelligkeit von Metallpartikelchen im elektrischen Funken. (Science. IX. 24.)

Die Schnelligkeit, mit der Metallpartikelchen im elektrischen Funken bewegt werden, ermittelte Verf., der auf der Jahresversammlung der Brit. Vereinigung zu Toronto einen Vortrag über die Konstitution der elektrischen Funken hielt, mit 400 bis 2000 Meter per Stunde.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Laden von Sammlerbatterien mit einem über die zwei Hälften der Batterie verzweigten Wechselstrom. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. D. R. P. 94671.

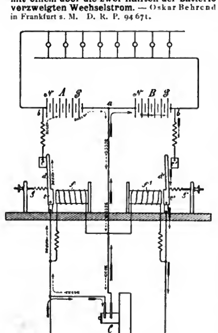


Fig. 23.

Die vorliegende Erfindung bezweckt, das Laden von Akkumulatoren mit Hilfe von Wechselstrom zu ermöglichen.

Die Erfindung besteht im wesentlichen darin, dass man die zu ladenden Akkumulatoren in zwei Gruppen A und B abteilt.

Beide Gruppen werden bei a, wo sie an einander stossen, gemeinschaftlich mit dem einen Pol der Wechselstrommaschine C verbunden. Mit ihrem äusseren Ende b wird jede mit einem Kontakt c und c^1 verbunden. Jedem dieser beiden Kontakte gegenüber liegt eine Kontaktfeder d und d^1, die beide mit dem anderen Pol der Dynamomaschine verbunden sind. Jede derselben hat einen Anker e und e^1, welchem ein im Nebenschluss der Maschine liegender Elektromagnet f und f^1 gegenübersteht. Eine Abreissfeder g und g^1 sucht den Anker e und e^1 von seinem Elektromagneten zu entfernen und die Kontaktfeder d und d^1 mit dem entsprechenden Kontakt c und c^1 in Berührung zu halten.

Da die Elektromagnete polarisiert sind, so wirkt stets nur jeder zweite Impuls auf je einen der Elektromagnetanker.

Der Vorgang beim Laden der Akkumulatoren ist folgender:

Wird die Dynamomaschine angetrieben, so wird bei dem ersten Impuls der eine Elektromagnet f erregt, er zieht die ihm gegenüberliegende Armatur e an und entfernt die entsprechende Kontaktfeder d von dem Kontakt C. Der Strom geht dann durch den anderen Kontakt c^1 und durchläuft in der Richtung der voll gezeichneten Pfeile die eine Gruppe B der Akkumulatorenbatterie. Beim nächsten Impuls wird der andere Elektromagnet e^1 erregt und unterbricht dadurch den zu ihm gehörenden Teil der Leitung. Der Strom geht dann durch den anderen Teil der Leitung und durchläuft die zweite Gruppe A in der Richtung der punktiert gezeichneten Pfeile. Auf diese Weise gehen unter Beibehaltung des Wechselstromes in der von der Mitte der Gruppen nach der Maschine führenden Leitung nur gleichgerichtete Ströme durch die Akkumulatoren.

Selbstredend lässt sich diese Vorrichtung auch zum Betriebe von elektrolytischen Bädern mit Wechselstrom verwenden.

Die beschriebene Vorrichtung unterscheidet sich von anderen, denselben Zweck verfolgenden, namentlich den durch die amerikanischen Patentschriften No. 429 109 und 518 359 bekannten, im wesentlichen dadurch, dass sie nicht wie bei der Anordnung nach Patent 518 359 die Gegenwirkung eines elektrolytischen Elementes für die Gleichrichtung verwendet und auch nicht wie bei dem Patent Nr. 429 109 vier von der Maschine kommender Leitungsdrähte bedarf, vielmehr in beliebiger Anzahl an beliebig vielen Stellen einer bestehenden Wechselstromleitung eingeschaltet werden kann.

Verfahren der Gewinnung von Metallen und Metall-Legierungen durch elektrische Erhitzung. — Dr. H. Aschermann in Kassel. D. R. P. 94 405 (Zusatz zum Patente 93 744.)

Die Herstellung von Reinmetallen im elektrischen Schmelzofen aus ihren Oxyden bietet grosse Schwierigkeiten, wenn diese ein grosses Lösevermögen für Kohlenstoff haben. Man erhält dann entweder ein Carbid, oder doch ein stark mit Kohle verunreinigtes Metall. Es ist notwendig, ein dünnflüssiges Metall als Zuschlag zu nehmen, welches sich mit dem reduzierten *in statu nascendi* verbindet und so dasselbe daran hindert, Kohlenstoff aufzunehmen. Aber dies allein genügt nicht. Um ein von Kohlenstoff möglichst freies Metall zu erhalten, ist es ferner notwendig, dass die Reduktion möglichst rasch verläuft und dass sie durch möglichst schwache Ströme bewirkt wird. Ganz abgesehen von dem Kostenpunkte ist dies ein wesentliches Erfordernis. Es ist bei längerer Einwirkung des Bogens oder bei Anwendung starker Ströme nicht möglich, das reduzierte Metall rein zu halten. Der Zuschlag verdampft, und an seine Stelle tritt sofort der Kohlenstoff. Schliesslich verdampft auch das gewonnene Metall selbst und es bleibt nur noch Kohlenstoff in Form von Graphit zurück. Auf den Verlauf der Reduktion hat das zugeschlagene Metall keinen oder einen wenig merkbaren Einfluss, es dient lediglich als Schutzmittel gegen das Eindringen von Kohlenstoff. Nimmt man jedoch als Zuschlag ein Metallsulfid, so verläuft die Reaktion schnell und unter bedeutend geringerem Aufwande von elektro-thermischer Kraft. Es ist also der Schwefel, welcher den Verlauf der Reduktion günstig beeinflusst. Handelt es sich darum, ein Reinmetall zu gewinnen, so nimmt man das Sulfid eines flüchtigen Metalls als Zuschlag, das sich dann aus der gewonnenen Legierung leicht durch Erhitzen abtreiben lässt. Die Versuche zeigten die besten Resultate mit Schwefelantimon ($Sb_2 S_3$). Die Mischung des Metalloxyds mit dem Metallsulfid geschah im einfachen Atomverhältnis, nur wurde das Sulfid etwas im Ueberschuss genommen. Das Gemisch wurde derart in den Stromkreis eines elektrischen Schmelzofens eingeschaltet, dass es die Kathode bildete. Ein Strom von 20 bis 25 Ampère genügt in allen Fällen. Das Verfahren der Gewinnung von metallischem Chrom durch Behandlung von Chromoxyd mit Schwefelantimon ist Gegenstand des Patentes Nr. 93 744. Bei Aluminiumoxyd ist das Verhältnis zu Schwefelantimon wie 10 : 37. Die Mischung wird in einem eisernen Tiegel in den Stromkreis eingeschaltet, und sobald der Schmelzprozess begonnen hat, wird Aluminiumoxyd und Schwefelantimon zu gleichen Teilen zugesetzt. Die Anwendung von Antimonsulfid als Zuschlag empfiehlt sich auch bei der Reduktion der meisten von denjenigen Metallen, welche eine hohe Schmelztemperatur erfordern, weil gerade durch den Schwefel die Reaktion ganz erheblich beschleunigt und der Kraftverbrauch bedeutend vermindert wird.

Wichtiger jedoch als die Gewinnung von Reinmetallen erscheint die Herstellung von Metallverbindungen, besonders der Ferro- und Cuproverbindungen, die im elektrischen Ofen mit verhältnismässig schwachen Strömen gelingt, indem man das Metalloxyd mit dem entsprechenden Metallsulfid zusammenschmilzt. So wurde z. B. nach diesem Verfahren dargestellt: Ferrochrom, durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Schwefeleisen und 9 Teilen Chromoxyd; Ferromangan, aus 10 Teilen Schwefeleisen und 11 Teilen Mangandioxyd. Ganz besondere Beachtung verdient wegen seiner hervorragenden Eigenschaften das dargestellte Ferrocer.

Der Patent-Anspruch für dieses Patent lautet:

Verfahren der Gewinnung von Metall Legierungen und von Reinmetallen durch elektrische Erhitzung eines Gemisches, bestehend aus dem Oxyde des einen und dem Sulfide eines anderen Metalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Metalles und dem Sulfide eines Nichtmetalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Nichtmetalles und dem Sulfide eines Metalles, unter Ausschluss des Verfahrens der Chromgewinnung nach Patent Nr. 93 744.

ALLGEMEINES.

Werkmeisterschule für Elektrotechnik. An der k. k. Staatsgewerbeschule im X. Wiener Gemeindebezirke, Eugengasse No. 81, besteht eine auf 4 Semesterkurse sich erstreckende Werkmeisterschule für Elektrotechnik mit theoretischem und praktischem Unterrichte. Für die Aufnahme ist nur der Nachweis einer zweijährigen praktischen Thätigkeit in der Meisterlehre oder in einer Fabrik erforderlich. Absolventen erhalten den Befähigungsnachweis für das Mechanikergewerbe. Programme können durch die Direktion der Anstalt bezogen werden.

Elektrochemie und Moorkultur. Der Verein für Moorkultur hielt vor kurzem im Architektenhause seine Jahresversammlung ab. Nach Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten und Besprechung der neuen Erfahrungen in der Moorkultur sprach Dr. A. Frank-Charlottenburg über die Gewinnung elektrischer Kraft aus den Torfmooren. Redner gab einen Ueberblick über die Natur und Ausdehnung unserer Moore, sowie über die bisherige Art der Kultur und Verwertung. Die Fortschritte der Elektrotechnik und Elektrochemie bieten Mittel zu einer neuen Art der Verwertung, die zugleich die Ansiedelung einer wichtigen Industrie in den öden Moorgebieten ermöglicht. Die Begründung einer mit Torf betriebenen elektrischen Kraftzentrale würde Kraft verfügbar machen für die Bewegung von Schiffen auf den Moorkanälen wie für benachbarte bezw. neu anzulegende Eisenbahnen. Bald dürften sich ringsum auch technische Anlagen einfinden, welche die dort erzeugte Elektrizität als Betriebskraft benutzen. Vor allem aber kommt in Betracht die Herstellung von Calciumcarbid als Rohstoff für Acetylengas, das ja über kurz oder lang unzweifelhaft eine erhebliche Bedeutung für das Beleuchtungswesen gewinnen wird. Wo, wie in den Emsmooren, Kalk in grosser Masse aus nächster Nähe zu haben ist, sollte dieser Industriezweig um so rascher und ernstlicher in Betracht gezogen werden, als die bevorstehende Eröffnung des Dortmund-Emskanales jeder dort sich entwickelnden Fabrikation eine

kaum genug zu würdigende Stütze bietet. Calciumcarbid erfordert als Rohstoff nur Kalk und Kohle, und die lockere Kohle der oberen Torflager eignet sich vorzüglich gerade für diese Fabrikation. Aus 1300 g Kalk und 1100 g Kohle erzeugt man, wie wir der Voss. Ztg. entnehmen, in 6 Pferdekraftstunden 1 kg Carbid. Eine Anlage von 10000 Pferdekräften würde also in 24 Stunden 40000 kg = 40 Tonnen Carbid liefern und dazu an Schmelzmaterialien 52 Tonnen gebrannten Kalk und 44 Tonnen Kohle erfordern. 1 Tonne Carbid entwickelt etwa 300 cbm Acetylengas, dessen Leuchtkraft 15 mal so gross ist wie die unseres gewöhnlichen Leuchtgases. 15 cbm Leuchtgas wiederum liefern auf gewöhnlichen Brennern soviel Licht wie 6 Liter Petroleum. Eine Fabrikanlage, die täglich 40 Tonnen Carbid herstellt, liefert also damit das Material für Gewinnung von 12000 cbm Acetylen, dessen Leuchtkraft Ersatz bietet für 720 Hektoliter Petroleum. In einem Jahre von 300 Arbeitstagen wäre damit Ersatz für 18000 Tonnen Petroleum geschaffen. Unsere Petroleumeinfuhr beträgt gegenwärtig zwischen 800000 und 900000 Tonnen jährlich Bei dem sehr schnell steigenden Lichtbedürfnis kann gar nicht zweifelhaft sein, dass sich für eine verhältnismässig so geringe Menge Ersatzstoff rasch Verwendung finden würde. Zu weiterer Ausdehnung fehlt es aber an Material nicht. Wenn man sieht, in wie ausgezeichnetem Masse Holland verstanden hat, seine angrenzenden Moorgebiete anzubauen und zu bevölkern, so kann es nur bedauerlich erscheinen, dass wir selber noch nicht weiter gekommen sind. Die Begründung einer elektrischen und elektrochemischen Industrie im Moorgebiet würde aber das grosse Kulturwerk bei uns wesentlich beschleunigen.

Das Acetylen spielt gegenwärtig bei den Erfindern eine grosse Rolle. Am besten lässt sich dies aus der Statistik des britischen Patentamts ersehen, da von diesem alle einlaufenden Anmeldungen bekannt gegeben werden. Es sind nämlich auf Darstellung, Reinigung und Verwendung von Acetylen (ohne die Brenner-Konstruktionen zu rechnen) in England angemeldet worden:

Jahr		Patente	davon erteilt
1894		3 Patente,	3
1895		35 „	25
1896	I.	62 „	33
	II.	118 „	(57)
1897	I.	111 „	(24)

Die Zahl der Erteilungen für die beiden letzten Halbjahre steht noch nicht endgiltig fest. Noch zahlreicher wie die englischen sind die französischen Patente, deren allein im Halbjahr 1896 etwa 70 erteilt wurden. Für Deutschland, die Schweiz und die Vereinigten Staaten lassen sich nur die Zahlen der bisher erteilten Patente angeben. Diese betrugen bis August v. J. einschl. für Deutschland 21 Patente, 88 Gebrauchsmuster, für die Schweiz 67 Patente, für die Vereinigten Staaten 91 Patente.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Mariannen-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. L. 10889. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden und eines isolierenden Körpers aus Theer, Asphalt u. dgl. Stoffen. — Dr. Albert Lessing, Nürnberg, Neudorferstr. 4.

Kl. 21. H. 18410. Elektrodenträger für tragbare galvanische Batterien mit elektrischer Lampe. — Harry Cross Hubbell & Thomas Francis Boland, Elmira, Staat, New-York, V. St. A.

Kl. 21. J. 4431. Galvanisches Element. — Industrie-Werke Kaiserslautern, Metall- u. Porzellan-Fabrikation, G. m. b. H., Kaiserslautern.

Kl. 21. P. 9166. Formierung von Sammelelektroden. — Charles Pollak, Frankfurt a. M., Mainzer Landstrasse 253.

Kl. 21. P. 9226. Verwendung von Persulfaten als Depolarisatoren in galvanischen Elementen. — Dr. Franz Peters, Charlottenburg, Goethestr. 25.

Kl. 21. S. 10416. Elektrodenplatte für Akkumulatoren. — William Henry Smith, Penge, u. William Willis, London.

Kl. 21. H. 18554. Träger für die wirksame Masse elektrischer Sammler. — George Washington Harris und Richard Josiah Holland, 15. Nassau Street, New York, V. St. A.

Kl. 40. 9679. Verfahren zur elektrischen Verarbeitung von kupfer- und eisenhaltigen Zinkerzen. — The Sulphide Corporation (Ashcrofts Process) Ltd., London.

Kl. 40. B. 21718. Elektrischer Ofen. — Charles Schenck Bradley, New-York.

Kl. 48. B. 20376. Verfahren zur Plattierung von Aluminium oder aluminiumreichen Legierungen mit anderen Metallen. — Basse & Selve, Altena i. W.

Kl. 48. L. 11734. Vorrichtung zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände. — Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 48. D. 8398. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege. — Louis Emile Dessolle, Epinay-sur-Seine.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 96429. Traggerüste für Sammlerelektroden. — Elektrizitäts-Gesellschaft Triberg, Triberg.

Kl. 21. No. 96428. Geschlossenes Sekundärelement mit Füllhals; Zus. z. P. 92328. — Mouterde, Chavant & George, Lyon.

Kl. 21. No. 96661. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkörpern mit ganz oder teilweise verlorenen Kernen oder Formen — K. Kreba, Mariendorf bei Berlin.

Kl. 21. No. 96662. Zweiflüssigkeits-Batterie mit Expansions-Kammer. — W. Rowbotham, Birmingham, 27. Victoria Street.

Kl. 21. No. 96663. Elektrode für elektrische Sammler. — J. Vaughan-Sherrin, London, S.W. Victoria Street.

Kl. 21. No. 96664. Galvanische Batterie. — V. Jeanty, Paris, 96 Faubourg Poissonière.

Kl. 21. No. 96665. Elektroden für Primär- und Sekundärelemente und Zersetzungszellen. — R. Fabian, Berlin NW., Kruppstr. 11.

Kl. 21. No. 96666. Galvanisches Element. — A. Heil, Fränkisch-Crumbach.

Kl. 21. No. 96765. Galvanisches Doppelelement mit Flüssigkeitsvorrat; zus. z. Pat. 88613. — R. Krayn, Oranienburgerstr. 58, und C. König, Schiffbauerdamm 5, Berlin.

Kl. 21. No. 96766. Umkehrbares galvanisches Element mit zweiteiligem Gefässe. — R. R. Moffat, Brooklyn.

Kl. 21. No. 97104. Herstellung von Bleigittern für Sammlerplatten. — A. Heil, Fränkisch-Crumbach.

Kl. 21 No. 97243. Blei-Zink-Sammler. — F. Dannert, Berlin NW., Spenerstr. 30.

Kl. 21. No. 97283. Gefäss für elektrische Sammler aus mit Celluloidlösung durchtränkten Geweben. — Dr. E. Marckwald, Berlin W., Maassenstr. 11.

Kl. 21. No. 97316. Vorrichtung zur selbstthätigen Kontrolle des Ladezustandes von Sammelbatterien. — E. Hauswald, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 253.

Kl. 21. No. 97378. Elektrode für Mikrophone. — J. P. Schmidt, Berlin W., Charitéstr. 6.

Kl. 21. No. 97454. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — W. B. Bary, W. Swiatzky und J. Wettstein, St. Petersburg.

Kl. 21. No. 97539. Regenerierbares galvanisches Element mit Brompentachlorid als Elektrolyt. — Ch. Tberye, Marseille.

Kl. 40. No. 96432. Anode. — Th. R. Canning, Birmingham.

Kl. 40. No. 96672. Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen. — Dr. W. Rathenau & C. Suter, Bitterfeld.

Kl. 40. No. 97406. Elektrischer Ofen. — Siemens u. Halske, Akt.-Ges., Berlin SW., Markgrafenstr. 94.

Übertragung.

Kl. 21. No. 87040. John Irving Courtenay, London. Elektroden für Sekundär-Batterien.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 89953. Sammelplatte für Sekundärelemente aus einer Anzahl von in Zwischenräumen übereinander liegenden mit ihren Aussparungen korrespondierenden und durch Querstege mit einander verbundenen Scheiben. — Van der Smissen, Brüssel.

Kl. 21. No. 86624. Leitender Träger für elektrische Sammler, dessen Elektrodenfeld in tetraederförmige, durch schräge, leitende Stege verbundene Hohlkorper eingeteilt ist. — Dr. G. Böcker, Berlin, Besselstr. 17.

Kl. 21. No. 86685. Isoliergerüst aus durch Bolzen verbundenen, durchbrochenen Isolierplatten für elektrische Sammler. — Elektrizitäts-Gesellschaft Triberg, G. m. b. H., Triberg.

Kl. 21. No. 86960. Elektroden-Platte mit Zellen oder Spitzen. — Juhl & Sohne, Berlin.

Kl. 21. No. 87133. Akkumulatorplatte aus Blei, bei welcher die Oberfläche schachbrettartig in gerippte Felder eingeteilt ist, wobei die Rippen eines Feldes unter einem beliebigen Winkel zu den Rippen der benachbarten Felder verlaufen. — Dr. A. Pfall, Berlin, Pücklerstr. 1.

Kl. 21. No. 87347. Galvanisches Trockenelement, bei welchem der Kohlen- und der Zink-Zylinder zwischen einem Boden und einem Deckel eingespannt sind. — Ernst Kessler, Reick-Dresden.

Kl. 21. No. 87556. Nickelanode mit von der Arbeitsseite schräg nach oben verlaufenden Querstäben zur galvanischen Vermittelung. — Henry Wiggin & Co., Limited, und G. A. Boeddicker, Birmingham, und Rumpf & Kruse, Iserlohn.

Kl. 21. No. 87565. Polverbindung bei Sammlerzellen, bestehend aus die Verbindungsstreifen tragenden, durch Schraubenmutter angepressten, besonderen Einsatzstücken. — Watt, Akkumulatoren-Werke.

Kl. 21. No. 88156. Sammlerelektrode mit unter Belassung von Zwischenräumen übereinander angeordneten Streifen oder Leisten mit an den Enden verbreiterten Rippen zum Halten der wirksamen Masse. Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H. Gelnhausen.

Kl. 21. No. 88321. Aus zwei über das Elektrodenende und den an demselben anliegenden Zuleitungsdraht festschraubbaren Platten bestehende Klemme für galvanische Elemente. — H. J. Schöngut, Wien.

Kl. 21. No. 88362. Element mit Celluloidzylinder als Umhüllung des positiven Poles. — Ed. Franke, Berlin, Luisenstr. 31.

Kl. 21. No. 88465. Einrichtung zur Prüfung des Elektrolyten, bestehend in einer am Boden des Elementes befindlichen, dicht verschliessbaren Öffnung, welche eine bequeme Entnahme von Flüssigkeit gestattet. — Watt, Akkumulatoren-Werke, Berlin.

Kl. 21. No. 89387. Akkumulatorengefässe aus einem Stück mit Nuten und schrägem Tragrand zur Aufnahme der Platten, sowie Vorrichtungen zum Herausnehmen der mit abgeschrägtem Oberrand versehenen Gefässe in gewissen Abständen von einander. — Carl Böttcher, Hannover, Humboldtstr. 21.

Kl. 21. No. 89388. Akkumulatorengefässe mit an ihrem unteren Ende angebrachten Tropfleisten zur Isolation gegen überlaufende Säure. — Carl Böttcher, Hannover, Humboldtstr. 21.

Kl. 21. No. 89737. Akkumulatorenkasten mit innen und aussen sich markierenden Längsrippen, aus Glas geblasen. — Lsdiges, Greiner & Co.

Kl. 21. No. 89810. Elektrode für Sammler, welche aus mit Masse gefüllten Bleirahmen, die in beliebiger Anzahl durch Schrauben und Umfassungsrahmen zusammen gehalten werden. — J. H. Graeber, St. Ludwig i. E.

Kl. 21. No. 89821. Gefäss für galvanische Elemente, welches im Innern einen manschettenartigen Ring enthält. — J. H. Hase, Berlin NW., Karlstrasse 26.

Kl. 21. No. 89822. Gefäss für galvanische Elemente mit teilweiser Wandeinziehung, welche die Elektroden trennt, ohne den Wasserraum stark zu beschränken. — Stocker & Co., Leipzig-Lindenau.

Druckfehlerberichtigung:

In dem Aufsatze in der vorigen Nummer von Dr. M. Krüger: Die Erfolge der organischen Elektrochemie ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben, den wir zu berichtigen bitten. Auf S. 6, Spalte 1, Zeile 25 von oben ist natürlich nicht CO_2 sondern R der elektrolytische Rest.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 3. 1. Juni 1898.

DAS WASSERSTOFF-VOLTAMETER UND SEINE ZUVERLÄSSIGKEIT.

Von *H. A. Naber.*

In einer 1894 von mir publizierten Schrift[1]) habe ich ausführlich gezeigt, welcher Nutzen von dem neuen, auch in dieser Zeitschrift beschriebenen H_2 — Voltameter gezogen werden kann. Ich beabsichtigte damals sobald als möglich eine grosse Fülle Experimente von älteren Forschern wie auch von mir selbst folgen zu lassen, um in dieser Weise die Zuverlässigkeit jedes gut konstruierten H_2-Voltameters über jeden Zweifel zu erheben, doch erst jetzt kommen in meinem Beweismateriale keine beträchtlichen Lücken mehr vor. Das Folgende soll eine kurze Zusammenfassung sein; zum besseren Verständnis meines eigentlichen Zieles schicke ich auch ein historisches Exposé voran.

Sobald Nicholson und Carlisle im Jahre 1800 das Wasser durch die Wirkung der galvanischen Säule zerlegt hatten, bemerkten sie, man könne vielleicht die Menge der entwickelten Gase zur Elektrizitätsmessung benutzen. Dieser Vorschlag hat sogleich Zustimmung gefunden; so fanden in dieser Weise schon 1803 Goutherot und Graperon das Ohm'sche Gesetz nahezu vollkommen auf; es ist jedoch dieser Vorschlag scharf diskutiert, vergessen und wiederholt worden. Als dann 1834 Faraday seine berühmten Gesetze gefunden und die von dem Instrumente gemessene Grösse scharf definiert hatte, fanden auch seine Worte keine dauernde Beachtung: der grosse Aufschwung magnetischer und elektrodynamischer Messungen, dazu das zeitliche Misstrauen in die Gültigkeit der Faraday'schen Gesetze waren Ursache, dass das System von Gauss und Weber in den nächsten Jahrzehnten den Sieg davontrug.

Da jedoch das F'sche Gesetz immer fester bestätigt wurde und das absolute (Gauss-Webersche) System die kostbarsten und kompliziertesten Instrumente erforderte, konnte weder der Gebrauch des H_2-Voltameters noch der theoretische Vorschlag Faraday's ganz unterdrückt werden; nachdem seit einem Jahrzehnt das F'sche Gesetz als ganz absolut betrachtet worden, taucht jetzt ein zweiter Vorschlag Faraday's auf und wird befürwortet gerade von denen, die dem absoluten System den Sieg erfochten haben; die jedem Ion entsprechende Menge Elektrizität soll — es ist eine logische Folgerung des F'schen Gesetzes — die gleiche sein und kann daher eine Einheit sein. Diese wird von den Mathematikern, die das absolute System geschaffen, d. h. von Maxwell, Kelvin, Helmholtz, von Johnstone Storey befürwortet und wird die Grundlage eines zukünftigen elektrochemischen Systems bilden. Für die Praxis soll dieses Elektron durch eine Mehrzahl ersetzt werden, wie auch Faraday erkannt hat; man wählte dazu die Zahl, welche mit 1 ccm. H_2 bei Normaltemperatur und Druck übereinstimmt. Das H_2-Voltameter (insbesondere das neue von mir konstruierte) giebt nun, wie ich jetzt in Kurzem zeigen werde, eine unerwartete Genauigkeit; es steht also dem alten Faradayschen Vorschlag nichts mehr im Wege.

1) Standard Methods etc., von H. A. Naber & George Tacker, Salisbury, Court Fleet Street, London.

Der Beweis, den ich geben kann, ist doppelt. Es sind treffliche Resultate gefunden worden mit sehr unvollkommenen Apparaten; dazu waren die Apparate sehr verschieden, wie auch die Stromstärken u. s. w. am meisten verdienen die folgenden Experimente Beachtung:

Ostwald und Nernst, Z. Phys. Chemie 1889.
Thomas Andrews, Br. Assoc. Report 1855.
Wright, Phil. May 1881.
J. J. Thomson, Maxwell III Appendix.
J. E Meyers, Wied. Annalen 1895.
A. Minet, La Lumière Electrique 1885-89.
Sir W. Sievers, Journal Soc. Tel. Engeneers 1874.
Faraday, Exp. Researches Vol I.
Jacobi, Pogg. Annalen 1839.
Pouillet, Comptes Rendus 1837.
Weber & Ulrich, Weter's Warte 1894.
Brüggemann, Zeitschr. Instrumentenkunde 1893.
F. Kohlrausch, Electrot. Zeitschrift 1885.
Nichols und Moler, Physical Review 1894.
A. E. Kennelly, »The Electrician« 1888.

Der zweite Teil umfasst meine eigenen Experimente. Ich habe 1892 mein Voltameter verglichen mit einem Pellatschen Ampère-Etalon (0,1 - 0,5 Ampère) und dabei ungeachtet seiner einfachen Konstruktion und anderer ungünstiger Umstände Fehler von $^1/_2$ % gefunden und weniger, die ich später aus atmosphärischen Druckänderungen während der Beobachtung habe erklären können. Jetzt erreiche ich innerhalb einer halben Stunde $^1/_{15}$ % oder noch grössere Genauigkeit. Ich bin der einfachen Faradayschen Beweismethode gefolgt, habe jedoch auch dann und wann Silber- und Kupfervoltameter eingeschaltet, aus nahe liegenden Gründen. Ich kann nicht umhin den Leser zu ersuchen, die Vertheidigung der Methode bei Faraday nachzuschlagen.

Meine Voltameter trugen die Buchstaben A—G. Ich machte (nach verschiedenen vorläufigen Experimenten) A. E. F. nahezu identisch und fand mit gewöhnlichen Büretten die folgenden korrigierten Zahlen

Experiment	A.	E.	F.	
I.	42,83	43,0	42,88	cm³ Wasserstoff. Voltameter hintereinander geschaltet.
II.	38,35	38,4	38,35	
III.	38,3	38,25	38,23	

Ich teilte den Strom bei E in zwei Teile und fand

A.	E.		B.	F.
38,8	22,9	+	16,0	38,8
		= 38,9		

Ich setzte D mit Drahtelektroden an Stelle von B und fand:

A.	E.		D.	F.
40,95	40,95	+		40,95

Ich nahm anstatt D ein Knallgasvoltameter nach Behrens, ganz kleines Modell, und fand

A.	E.		Behrens' Voltameter	F.
19,7	19,5	+	0,2	19,7
		= 19,7		

Die Büretten in A. E. F. wurden mit einander verwechselt und die Korrektionen für dieselben zentralisierten sich bei der Summierung von sechs Experimenten wobei wieder grosse Genauigkeit erreicht wurde.

Ich nahm also nun A. E. F. als Aichvoltameter und schaltete C. B. D. hinter dieselben, sie wurden mit derselben Schwefelsäure gefüllt, hatten aber ganz andere Elektroden und waren von einfachem Modell. Sie wurden auf viele Weisen aus- und eingeschaltet, aber es hatte die längere Dauer des Stromdurchganges keinen störenden Effekt. (In den letzten Monaten, da ich mein Voltameter beim Photometrieren benutze, habe ich jedoch diesen glücklichen Umstand noch viel schärfer beweisen können.)

Wiederum wurde der Beweis des Voltameterprinzips schlagender gemacht; die Voltameter behielten ihre Elektroden ungeändert, aber wurden gefüllt mit Schwefelsäuren von sehr verschiedenen Dichtigkeiten, und wiewohl eine mir damals unbekannte Thatsache [1]) die Resultate oft wertlos machte, hat Wiederholung mir jedoch viele Serien geliefert wie die folgenden

G	B	D	A	E	F
22.11	22.02	21.92	22.04	21.9	21.9
17.60	17.43	—	17.44	17.44	17.48 u. s. w.

Es waren nun die sechs Voltameter unter den verschiedensten Umständen beobachtet und ich schritt zur Anstellung von Präzisionsmessungen. Ich versah AE und F mit von oben und unten eingeschürten Büretten von 96 bis 97 cm und fand so Zahlen wie die folgenden:

A	E	F
96.62	96.67	96.70

Solche Resultate wurden mit frisch bereiteter Säure erreicht.

Da diese grossen Büretten weniger praktisch waren, nahm ich kleinere mit längerem eingeteiltem Stiel und fand bei jedem Experiment gewöhnlich $^1/_4$ %. Dann schritt ich zu technischer Anwendung und wählte dazu Voltameter E. Es musste in E ungefähr 1 Ampère gewesen sein; ich war genötigt, in E eine gewohnliche Bürette einzubringen von

[1]) Der störende Umstand war: die lange Dauer des Einflusses, den die Umlegung des Poles hat. Ich habe, seitdem ich dies bemerkt, viel bessere Zahlen erhalten.

30 cm³, wies dann nochmals nach, dass E mit A und F übereinstimmte, da in E 69.92 cm³ und in den nebeneinander geschalteten A und F 69.80 entwickelt wurden; und als dann E längere Zeit für diese stärkeren Ströme benutzt worden, während A und F geruht hatten, wurde mit drei gleichen Büretten gefunden:

A	E	F
34.6	34.73	34.65

Auch für F lieferte ich einen solchen Beweis und fand:

34.97 35.05 35.07.

Ich hatte auch Anleitung mit einem Strome von $^1/_{250}$ Ampère zu arbeiten; nahm dazu zwei Voltameter A und H und Büretten wie oben, weil sonst der Beweis weniger schlagend gewesen, und fand nach längerer Zeit:

in A (spec. Gew. 1.08); in H (sp. Gew. 1.005)

34.34 cm³ 34.30.

In letzter Zeit habe ich auch eine Menge Präzisionsmessungen gemacht für ganz grosse Differenzen in Elektrolyt und Elektroden und denke, es genügen die folgenden Zahlen:

F	E	H
Frisch angefertigte Schwefelsäure s.p.	Alte Schwefelsäure	Alte [2]) Schwefelsäure
1.225	1.075	1.005
Plattenelektroden		Drahtelektrode
34.48	34.52	34.6.

Ich urteile also, für besondere Zwecke wird sich $^1/_{100}$ % ohne besondere Mühe in allen Laboratorien erreichen lassen. Doch auch wenn mein Rekord von ungefähr $^1/_{20}$ % nicht verbessert würde, so ist es klar, dass dem Silbervoltameter ein bei weitem hantierbarerer Apparat an die Seite gestellt ist. Vielleicht findet die Direktion der Ph.-T. Reichsanstalt in dem Angeführten eine Anleitung, ihren Vorschlag an die deutsche Regierung in dem Sinne zu ändern, dass die Stromeinheit nicht mittelst des Silbervoltameters, sondern des Wasserstoffvoltameters definirt würde. Diese Aenderung würde nicht allein durch die meinen, sondern durch die Brüggemann'schen im Classen'schen Laboratorium erhaltenen Resultate ihre Berechtigung finden. Herr Brüggemann hat mit seinem Voltameter eine Uebereinstimmung bis $^1/_{20}$ % zwischen Wasserstoff- und Silbervoltameter nachgewiesen. Doch auch der enorme Messbereich und die leichte Manipulation des H_2-Voltameters wird im Kriege mit dem Silbervoltameter den Sieg davontragen.

Ich will darum noch eine kurze Beschreibung des Instrumentes mit den letzten von mir erdachten Verbesserungen geben.

[2]) Es wurde natürlich immer sorgfältig auch für Differenzen in Dampfdruck starker und schwacher Schwefelsäure korrigiert.

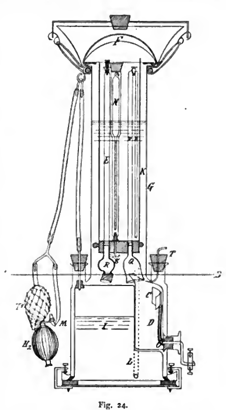


Fig. 24.

Es giebt die Figur einen vertikalen Durchschnitt nebst horizontalen auf AB. Die Elektroden C sind im oberen Raume des gläsernen Gefasses D untergebracht; D ist von eliptischem Durchschnitt mit poröser Scheidewand in der

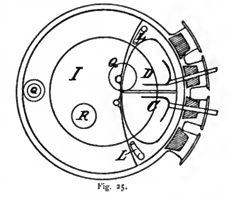


Fig. 25.

Mitte. In der Bürette E fängt man nach Belieben Wasserstoff, Sauerstoff oder Knallgas auf, je nachdem man E dreht. G ist das äussere gläserne Gefäss zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt; die Gummibirnen H dienen dazu, den Elektrolyt in die Höhe zu treiben, damit das Niveau um die Bürette herum beliebig eingestellt werden kann. Eine kleine Neigung von H öffnet jedoch den Knick M und die Luft aus I entweicht, der Elektrolyt fällt nach unten (durch die Röhre L). Ein Luftthermometer N, neben der Bürette, wird wie die letztere bei gleichen Niveaus abgelesen, es ist also das Gasvolumen durch eine einzige Teilung auf 0° und 760 mm reduziert. Mittelst PP[1] wird, wenn nötig, das Wasserbad K mittelst der entwickelten Gase gerührt. R und Q sind verschiedene Formen zur Sammlung der Gase; R, noch mit Gummiring versehen, empfiehlt sich für Präzisionsmessungen. S ist eine in diesem Fall nützliche Seitenöffnung. Der Boden wird mit Schrauben von etwas abgeänderter Form befestigt.

Es sei mir am Ende gestattet, den Herren Direktoren der Amsterdamer »Schule für Zuckerindustrie«, die mir ein ganzes Jahr für diese Experimente ihr treffliches Laboratorium geöffnet haben, meinen wärmsten Dank zu sagen.

ÜBER DIE ZERLEGUNG DES SCHWEFELS DURCH ELEKTROLYSE.

Von *Theodor Gross.*

Fortsetzung. [1])

Nach längerer, durch äussere Verhältnisse veranlasster Unterbrechung habe ich meine elektrolytischen Versuche über den Schwefel wieder aufgenommen und die Bedingungen der Abscheidung des von mir Bythium genannten Körpers weiter untersucht.

Bei den in meinem vorstehend angeführten Aufsatze beschriebenen Versuchen erhielt ich diesen Korper durch die Elektrolyse von Mischungen aus Silbersulfid und -Chlorid; es lag daher nahe, das Silbersulfid durch Silbersulfat zu ersetzen, um die hierdurch bedingten Aenderungen der elektrolytischen Vorgänge kennen zu lernen. Ich mache über deren Verlauf zuerst einige qualitative Angaben.

Das Silbersulfat schmilzt für sich allein bei Glühhitze und leitet dann den Strom; leichter, unterhalb der Glühhitze, schmelzbar ist eine Mischung aus 1 Teil Silbersulfat und $^1/_6$ bis $^1/_3$ Teil Silberchlorid, während bei derselben die Erscheinungen der Stromleitung, soviel ich bis jetzt gesehen habe, qualitativ gleich denjenigen bei dem reinen Sulfate sind. Ich habe daher zunächst derartige Mischungen genauer untersucht.

Ihr Verhalten gegen den Strom hängt von dessen Spannung ab. Erhitzt man nämlich die Mischung der beiden Salze in einem Tiegel oder Verbrennungsschiffchen aus Porzellan bis zum Schmelzen, und leitet einen Strom von c. 15 Volt und c. 5 Amp. zwischen starken Platindrähten hindurch, so erglüht die Masse an der Anode, und es findet an ihr eine lebhafte Gasentwickelung statt, wodurch schwere weisse Dämpfe auftreten, die nicht Schwefeltrioxyd sind; da sie, wie sich später zeigen wird, von Wasser und selbst von Kalilauge nicht absorbiert werden. Auch Schwefeldioxyd ist bei dieser Gasentwickelung nur wenig wahrzunehmen. Dieselbe hört bald auf, indem sich in der Schmelze zwischen beiden Elektroden ein Körper bildet, der ohne jede wahrnehmbare Zersetzung, gut wie ein Metall, leitet, aber, wie der Augenschein zeigt, nicht Silber ist. Befand sich die schmelzende Masse in einem Verbrennungsschiffchen, so war häufig in ihr ein die Elektroden verbindender glühender, flüssiger Faden wahrzunehmen, während die übrige Masse nicht erglühte. Die Leitung fand alsdann ohne wahrnehmbare Zersetzung statt. Wurde der Faden durch Bewegen der Anode zerrissen, so entstand an ihr wiederum Gasentwickelung, bis er sich von Neuem gebildet hatte. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde, bis auf einen geringen Rückstand, die ganze Schmelze bei einer Temperatur, wobei sie vorher flüssig gewesen war, fest, und Gasentwickelung war nicht mehr zu erhalten. Auch nach völligem Erkalten zeigte die Masse dann ein gutes metallisches Leitungsvermögen, während Silber allem Anschein nach nicht abgeschieden war,

[1]) M. vergl. diese Zeitschrift 1897, I, S. 1, ff.

jedenfalls aber keine Verbindung der beiden Elektroden bildete. Eine solche war auch nicht durch Platin entstanden; überhaupt wurde die Anode, die in dieser Beziehung allein in Betracht kam, bei dem Versuche nur ganz unwesentlich angegriffen.

Weit stärker war die Einwirkung des Stromes auf die Mischung der schmelzenden Silbersalze, wenn seine Intensität etwa gleich, seine elektromotorische Kraft dagegen etwa doppelt so gross wie oben angegeben gewählt wurde.

Zuerst erfolgte dann wiederum die Gasentwickelung an der Anode unter Bildung der schweren weissen Dämpfe, und ebenso stellte sich die metallische Leitung zwischen den beiden Elektroden her. Nachdem diese aber mehrmals zerstört und die Schmelze bei hoher Temperatur fest geworden war, begann eine neue sehr auffallende Erscheinung. An der Anode zeigte sich nämlich ein grünes Licht, wie wenn sich der Strom durch ein verdünntes Gas entlud. Bei unveränderter Stellung der Anode hörte die Lichterscheinung bald auf; wenn aber die Elektrode durch Hin- und Herschieben mit neuen Teilen der Schmelze in Berührung kam, entstand wiederum ein ausgedehntes Leuchten, nicht etwa ein blosser Uebergangsfunke.

Dabei war der Widerstand der leitenden Masse sehr beträchtlich. Allmählich hörte auch diese Lichterscheinung ebenso wie vorhin die Gasentwickelung auf, und die Schmelze zeigte dann wiederum ein gut metallisches Leitungsvermögen.

Durch diese Versuche liess sich nun, sowohl bei Anwendung der niedrigeren wie auch der höheren elektromotorischen Kraft, das Bythium gewinnen, und ich wendete zu quantitativen Bestimmungen vorzugsweise den nachstehend skizzierten Apparat an.

AB ist ein etwa 40 Ctmr. langes, 1,5 Ctmr. weites, schwerschmelzbares Verbrennungsrohr, worin sich das Porzellanschiffchen *CD* mit den Silbersalzen befindet. Durch die das Rohr beiderseits abschliessenden Korke sind die ⊤ Röhren *EF*, E^1F^1 geführt, in denen die als Elektroden dienenden 2 mm starken Platindrähte bei *E* und E^1 mittels Siegellack befestigt sind. Zur besseren Sicherung dieser Stellen werden über die Enden der ⊤ Röhren die kurzen Röhren *EG*, E^1G^1 geschoben, und die dadurch gebildeten kleinen zylindrischen Gefässe mit siedendem Siegellack ausgefüllt. *IK* und *LM* sind kleine mit Kaliumhydrat gefüllte Trockenröhren, und *NO* ist ein unten zugeschmolzenes etwa 30 Ctmr. langes, zur Hälfte mit Kalilauge gefülltes Glasrohr, das eine schräge Stellung erhielt, um die in dem Apparate entwickelten oder hindurchgeleiteten Gase nicht einem zu hohen Druck auszusetzen. Die Trockenröhren wurden mit den ⊤ Röhren bezw. mit dem Rohre *NO* mittels Gummiröhren verbunden, um die Elektroden leicht bewegen zu können. Zu demselben Zwecke wurden auch die ⊤ Röhren ausserhalb der Korke mit einer Spur Oel eingerieben. Bei sorgfältiger Bohrung können die Korke auch während der Verschiebung der Elektroden den Apparat sicher abschliessen. Die Anode ist am häufigsten zu verschieben; zu derselben wurde der in dem Rohre *EF* befindliche Draht gewählt. Die Schenkel der ⊤ Röhren sind so lang zu nehmen, dass die, wie aus der Figur ersichtlich, umgebogenen Enden der Elektroden-Drähte sich durch die ganze Länge des Schiffchens schieben lassen.



Fig. 26.

Bei den hier eingehender berücksichtigten Versuchen wurde von Jaus durch den Apparat vom Beginn des Erhitzens des Schiffchens bis zu dessen völligem Erkalten nach Unterbrechung des Stromes langsam Luft hindurch geleitet, die vorher durch Kalilauge und einen Glasthurm mit Kaliumhydrat gegangen war. Das Kaliumhydrat enthaltende Rohr *J K* schaltete ich ein, um zu sehen, ob etwa nach der Seite der einströmenden Luft hin eine Diffusion schwefelhaltiger, sich während des Versuches entwickelnder Gase stattfand.

An Stelle des liegenden Verbrennungsrohres verwendete ich bei einzelnen Versuchen auch ein unten zugeschmolzenes schrägge-

stelltes Rohr an, wie es der in meinem oben angeführten Aufsatze skizzierte Apparat enthält, während die übrigen Theile des Apparates dieselben blieben wie bei Benutzung des Rohres. Alsdann musste aber in das Glasrohr zur Aufnahme der Silbersalze ein flaches Porzellantiegelchen eingegesetzt werden, das ich mir durch Abbrechen eines Rose'schen Tiegels herstellte; da das Glasrohr die bei der Elektrolyse an der Anode entstehende Gluhhitze nicht aushalten kann. Die Bewegung der Elektroden ist in dem aufrechten Rohre bequemer als in dem liegenden; doch ist in ersterem die zwischen ihnen sich bildende metallische Leitung nicht so sicher zu zerstören, wie in dem Schiffchen.

Die Körper, die ich bei den elektrolytischen Versuchen in den einzelnen Teilen dieser Apparate erhielt, untersuchte ich nach zwei Richtungen; nämlich erstens darauf hin, ob der in ihnen ursprunglich vorhandene Schwefel z. T. verschwunden war, und zweitens in Bezug auf die Darstellung des Bythium.

Zur *Bestimmung des Schwefels* wurde nach Beendigung des Versuches *erstens* das in dem Rohre *L M* befindliche Kaliumhydrat in Wasser aufgelöst, und diese Lösung ebenso wie die Kalilauge aus dem Rohre *NO* in dünnem Strahle in eine heisse, freies Chlor enthaltende und mit Baryumchlorid versetzte Mischung von Salzsäure und Kaliumchlorat eingetragen und die Flüssigkeit dann bis zur Verjagung des freien Chlors und des grössten Teiles der freien Salzsäure erhitzt. Die hierdurch gefällte Baryumverbindung wurde mit der Flüssigkeit vorläufig aufbewahrt (1).

Zweitens wurde bei Verwendung des liegenden Verbrennungsrohres dieses in der Mitte durchgesprengt, und beide Halften wurden mit allem darin Befindlichen, dem Schiffchen und der Schmelze in einen hohen Zylinder mit Kalilauge gebracht, in den ich auch die beiden *T*-Röhren mit den Elektroden stellte. Nach einiger Zeit liess sich dann die Schmelze mittels eines Glasstabes grossenteils von den Wänden des Schiffchens ablösen. Hierauf goss ich die Kalilauge klar ab, wusch das in ihr Ungelöste und ebenso auch die *T*-Röhren und das Verbrennungsrohr mit Wasser vollständig aus und verdampfte die gesamte so erhaltene Flüssigkeit in einer Silberschale zur Trockenheit. In dieselbe Schale wurde auch das in der Kalilauge Ungelöste eingetragen, viel Kaliumhydrat und etwas Kaliumnitrat zugesetzt und die Masse bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, wobei ich auch die Elektroden, soweit ihnen Schmelze anhaftete, in das schmelzende Kaliumhydrat hineinhielt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser behandelt, das darin ungelöst Bleibende vollständig ausgewaschen und die gesamte so erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure in geringem Ueberschusse versetzt, durch Eindampfen konzentriert und mit Bariumchlorid gefallt. Der Niederschlag wurde mit der Flüssigkeit aufbewahrt (2).

In Folge der bei der Elektrolyse stattfindenden Gasentwickelung waren einzelne Tropfen der Schmelze an die Wand des Gasrohres gespritzt und daselbst festgebrannt. Diese, nebst den Glasscherben, woran sie hafteten und ebenso auch das Schiffchen mit den Resten der Schmelze wurden in einem Silbertiegel mit Kaliumhydrat und -Nitrat stark geschmolzen, und der in Kalilauge lösliche Teil dieser Schmelze wurde ebenfalls mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure geprüft; es erfolgte jedoch keine Fällung.

Ebenso zeigte sich das Kaliumhydrat des Trockenrohres *I K* als es genau so wie dasjenige des Trockenrohres *L M* auf Schwefelsäure geprüft wurde, davon vollstandig frei.

Die Niederschläge (1) und (2) mussten also den gesamten nach der Elektrolyse vorhandenen Schwefel, der von dem ursprünglich verwendeten noch übrig war, enthalten. Doch zeigte sich auch hier wiederum wie bei meinen früheren Versuchen, dass diese Niederschläge niemals reines Baryumsulfat ergaben. Nach sorgfältigstem Auswaschen und Glühen stellten sie mehr oder weniger gesinterte, nicht rein weisse Massen dar. Dieselben waren durch Kaliumhydrat viel schwieriger zu zerlegen als Baryumsulfat, wie folgender Versuch zeigte.

1,3 gr eines derartigen Niederschlages, der sorgfältig ausgewaschen und geglüht war, wurden mit dem mehrfachen Gewichte Kaliumhydrat in der Silberschale bis zum Aufschäumen der Masse, nicht aber bis zu ruhigem Fliessen und Glühen erhitzt. Der in Wasser unlösliche, vollständig ausgewaschene Teil der Schmelze löste sich nur wenig in überflüssiger Salzsäure. Das Gewicht des darin Ungelösten betrug nach vollständigem Auswaschen und Glühen noch 0,9 gr. Diese Masse war braungelb gefärbt. Als sie wiederum wie vorhin mit Kaliumhydrat geschmolzen und mit Wasser und Salzsäure behandelt wurde, hinterblieben 0,5 gr in letzterer unlöslich, die viel dunkler braun als der vorherige Rückstand gefarbt waren.

Die Frage, ob bei den hier beschriebenen elektrolytischen Versuchen Schwefel ver-

schwand, lässt sich also nicht in der Weise beantworten, dass der etwa übriggebliebene Schwefel als reines Baryumsulfat bestimmt wird, und die Differenz zwischen diesem und dem berechneten Baryumsulfate den verschwundenen Schwefel ergiebt; sondern bei den erwähnten Versuchen wurde eine noch unbekannte Baryumverbindung erhalten, die sich aber durch ihr Verhalten gegen Kaliumhydrat und die Farbe, die sie, damit geschmolzen, annahm wesentlich von Baryumsulfat unterschied.

Das Gewicht dieser Baryumverbindung war immer geringer als das berechnete Gewicht des Baryumsulfates, aber die Differenz zwischen beiden war bei Anwendung der Ströme mit höherer elektromotorischer Kraft sehr viel grösser als bei denjenigen mit niedriger. Zum Belege seien die folgenden drei Versuchsergebnisse angeführt. Es enthält

I. das Gewicht der zu dem Versuche verwendeten Salzmischung,

II. das Gewicht der nach dem Versuche erhaltenen Baryumverbindungen,

III. die Differenz zwischen dem berechneten Gewichte Baryumsulfat und dem gefundenen Gewichte der Baryumverbindung (II), für 100 Teile des ersteren.

I.	II.	III.
1. $Ag_2SO_4 = 1{,}77$ $AgCl = 0{,}4$	0,95	27
2. $Ag_2SO_4 = 5{,}0$ $AgCl = 1$	2,7	27
3. $Ag_2SO_4 = 1{,}75$ $AgCl = 0{,}65$	1,25	5

Bei den Versuchen 1 und 2 betrug die elektromotorische Kraft c. 30 Volt, bei dem Versuche 3 c. 15 Volt.

Die Stromstärke, die bei den hier beschriebenen Vorgängen sehr schwankt, blieb bei allen drei Versuchen in ungefähr denselben Grenzen.

Bei den Versuchen (1) und (2) blieb der Strom so lange geschlossen, bis, wie oben angegeben, die grüne Lichterscheinung fast aufhörte; bei dem Versuche (3), bis die Masse fest wurde und metallisch leitete.

Die oben erwähnten weissen Dämpfe, die bei den hier betrachteten Stromleitungen auftreten, zeigten ein sehr merkwürdiges Verhalten. Sie setzten sich z. T. als weisser Beschlag in dem Verbrennungsrohre und besonders in dem Trockenrohre LM ab, z. T. gingen sie, auch wenn der Gasstrom sehr langsam war, durch die in NO befindliche Kalilauge; sie waren also jedenfalls keine Schwefelverbindung. Wurde während des Versuches reiner, trockener Stickstoff durch den Apparat geleitet, so entwickelten sie sich viel reichlicher, und die Anode erglühte intensiv. Auch andere Gase beeinflussen ihre Entwickelung, worüber ich mir nähere Angaben vorbehalte.

Bestimmteres als über die Baryumverbindung und die weissen Dämpfe liess sich bereits über das Bythium feststellen. Diese Substanz wurde hauptsächlich aus den in Wasser unlöslichen Teilen der mit Kaliumhydrat geschmolzenen Silberverbindungen abgeschieden. Dieselben lösten sich bis auf einen geringen, zu vernachlässigenden Rückstand beim Erhitzen mit Salpetersäure.

Aus der Lösung wurde das Silber durch Salzsäure gefällt, ein etwa vorhandener grosser Überschuss der Säuren durch Eindampfen verjagt, die Flüssigkeit dann verdünnt, filtriert und mit Ammon versetzt, bis sie nur noch schwach sauer reagierte.

Durch Einleiten von viel Schwefelwasserstoff und Erwärmen fiel das Bythium aus dieser Lösung allmählich als ein brauner Niederschlag, der etwas Platin enthielt.[1]) Da er sich in Ammonsulfid beim Erwärmen nicht merklich löste, konnte versucht werden, ihn durch letzteres vom Platin zu trennen; doch zog ich es vor, ihn zu diesem Zwecke nach dem Auswaschen und Trocknen mit Natriumchlorid im feuchten Chlor zu glühen, wie ich auch in meinem oben erwähnten Aufsatze angegeben habe. Indem ich mir auf denselben zu verweisen gestatte, führe ich nur Folgendes an.

War der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag vor dem Glühen in Chlor an der Luft geglüht, so wirkte Chlor auf ihn nur wenig ein. War er dagegen nur getrocknet, so gab er beim Glühen in Chlor eine weisse Chlorverbindung. Dieselbe war in Säuren und in Ammon nicht merklich löslich und konnte daher durch letzteres von etwa vorhandenen Spuren Chlorsilber befreit werden. Beim Glühen an der Luft war sie unschmelzbar.

Das Gewicht der mit Königswasser und Ammon behandelten und an der Luft ge-

[1]) War in den mit Schwefelwasserstoff zu fällenden Lösungen Kieselsäure vorhanden, so befreite ich sie davon durch Eindampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes, bis nicht mehr saure Dämpfe entweichen, und Behandeln desselben mit verdünnter Salzsäure. Die so erhaltene Lösung enthielt dennoch das Bythium.

glühten Chlorverbindung betrug bei der Elektrolyse mit schwacher elektromotorischer Kraft etwa 14 % des in dem verwendeten Silbersulfate enthaltenen Schwefels.

Ob bei Anwendung starker elektromotorischer Kräfte eine Verflüchtigung des Bythium stattfindet, ist noch zu untersuchen.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass die vorstehend beschriebenen Versuche, von allen chemischen Fragen abgesehen, auch in elektrischer Beziehung beachtenswert sind; denn die oben angegebene Thatsache, dass ein Körper, der ursprünglich unter Zersetzung leitet, in Folge der Elektrolyse ein metallisches Leitungsvermögen annimmt, das nicht von dem ausgeschiedenen Kation herrührt, ist neu und führt zu wichtigen Erörterungen über die elektrische Leitung, worauf ich ein anderes Mal eingehen werde.

Sobald ich dazu in der Lage bin, will ich meine Versuche mit höheren als bisher von mir angewendeten Stromspannungen fortsetzen.

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.*

(Fortsetzung).

Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei einer Reihe von reinen Dikarbonsäuren.

Das neutrale oxalsaure Kalium ergiebt am positiven Pol einzig und allein Kohlendioxyd. (Martens Jahresb. f. Ch. 1853, 407. Bourgoin Jahresber. f. Ch. 1867. 381, Jahn Wied. Anm. 37. 408

$$\underbrace{\begin{matrix} COO- \\ | \\ COO- \end{matrix}}_{\text{Oxalsäureanion.}} = 2\,CO_2$$

Die Elektrolyse des bernsteinsauren Natriums wurde schon im Jahre 1860 von Kolbe (Ann. chem. pharm. 113. 244) ausgeführt. Derselbe wollte dabei reines Methyloxyd (Dimethyläther) erhalten haben, hatte aber blos eine eudiometrische Analyse des am pos. Pol entweichenden Gases ausgeführt und sich dabei getäuscht. Kekulé stellte im Jahre 1864 diesen Irrtum richtig, indem er nachwies, dass neben Kohlendioxyd Aethylen sich entwickelt. (Ann. chem. pharm. 131. 79.)

$$\begin{matrix} CH_2-COO- \\ | \\ CH_2-COO- \end{matrix} = 2\,CO_2 + \underbrace{CH_2 = CH_2}_{\text{Aethylen.}}$$

Es spalten sich also die beiden Carboxylgruppen ab und die zwei freien Valenzen, die so entstehen, sättigen sich gegenseitig.

Bourgoin (Jahresber. f. Ch. 1867. 381) konnte bei der Elektrolyse von neutralem bernsteinsaurem Natrium das Auftreten von Aethylen nicht konstatieren, er fand am positiven Pol nur Sauerstoff, wenig Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, es trat also Regeneration freier Säure und Oxydation derselben ein. In alkalischer Lösung (½—1 Mol. Alkali) entstand Sauerstoff und Kohlenoxyd und später auch Kohlendioxyd, in einer anderen Lösung, welche ¼ Mol. Alkali auf 1 Mol. bernsteinsaures Salz enthielt, entstanden Kohlendioxyd und Sauerstoff, etwas Aethylen, wenig Acetylen und Spuren von Kohlenoxyd. Diese auffallenden Unterschiede in den Resultaten beider Forscher dürften ihre Erklärung wohl darin finden, dass Kekulé mit grösseren, Bourgoin mit geringeren Stromdichten elektrolysiert hatte und dass im letzteren Fall sekundäre Prozesse überwiegen.

Sowohl das niedere, wie das höhere Homologe der Bernsteinsäure reagierten nicht dem Schema der Bernsteinsäure gemäss. Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes der Malonsäure fand Bourgoin (Ann. chem. phys. [4] 14. 157) am positiven Pol Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff, dieselben Produkte entstanden auch in alkalischer Lösung. Das Kalisalz der Brenzweinsäure, welches von Reboul und Bourgoin (Compt. rend. 84. 1231) untersucht wurde, lieferte nicht das nach dem Schema der Bernsteinsäure zu erwartende Propylen, sondern es trat in der konzentrierten neutralen Lösung am positiven Pol die Abscheidung des sauren Kalisalzes ein, das sich nach längerer Zeit ebenfalls zersetzte unter Bildung freier Brenzweinsäure. In der alkalischen Lösung entstanden am positiven

Pol an Gasen Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd, das saure Salz trat erst nach längerer Elektrolysendauer auf.

Weitere homologe zweibasische Säuren sind bis jetzt nicht untersucht worden. Dagegen verhielten sich wie die Bernsteinsäure eine Reihe ungesättigter zweibasischer Säuren. So lieferte das fumarsaure Natron (Kekulé Ann. chem. pharm. 131. 79) am positiven Pol Acetylen, allerdings in geringer Menge; in saurer Lösung allerdings entstand auch hier nur Sauerstoff. Ebenso verhält sich das maleinsaure Salz, das ja nur stereochemisch verschieden ist; merkwürdiger Weise entsteht hier noch Fumarsäure am positiven Pol, so dass also eine Umlagerung der Maleinsäure eintritt.

$$\begin{matrix} CH - COO - \\ \Vert \\ CH - COO - \end{matrix} = 2\,CO_2 + CH \equiv CH$$

Lassar-Cohn (Ann. chem. pharm. 251. 335) konnte diese Resultate bestätigen. Erwähnt muss noch werden, dass am negativen Pol unter der reduzierenden Wirkung des dort entstandenen Wasserstoffs sich in beiden Fällen Bernsteinsäure bildet.

Kekulé hatte auch die Itaconsäure in den Bereich seiner Untersuchung gezogen, wie er in der angegebenen Abhandlung kurz berichtet, er konnte aber bei der Elektrolyse kein Allylen erhalten. Die Elektrolyse dieser Säure und ihrer zwei Isomeren der Citracon- und Mesaconsäure nahmen später Aarland und Carstanjen wieder auf, hauptsächlich auch im Hinblick auf theoretische Ansichten, die sich Carstanjen über isomere Allylene gebildet hatte. Die Elektrolysen wurden in der Weise ausgeführt, dass zur konzentrierten Lösung des Kalisalzes am positiven Pol festes Kaliumkarbonat gebracht wurde, um die Bildung freier Säure zu vermeiden, welche sonst Veranlassung giebt, dass nur Sauerstoff am positiven Pol entsteht. Alle drei Isomere lieferten nun in der That Allylen; das aus der Itaconsäure (Journ. f. pr. Ch. 4. 376. 6. 256) aber fällte ammoniakalische Silberlösung nicht, während das aus der Citracon- und Mesaconsäure (Journ. pr. Ch. 7. 142) entstandene Allylen diese Eigenschaft besass. Es ist also bei der Elektrolyse der Itaconsäure das symmetrische Allylen, $CH_2 = C = CH_2$, bei der der anderen Säuren das asymmetrische Allylen $CH_3 - C \equiv CH$ entstanden. Dieses Resultat gewährt nun zugleich einen interessanten Einblick in die Konstitution der drei Säuren, die sich als die folgende ergiebt:

$$\begin{matrix} CH_2 = C - COO\,H \\ | \\ CH_2 - COO\,H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 - C - COO\,H \\ \Vert \\ C\,H\,COO\,H \end{matrix}$$

Itaconsäure — Citraconsäure und Mesaconsäure stereoisomer.

Als Nebenprodukte zeigten sich bei dem itacon- und citraconsauren Kalium Acrylsäure und Mesaconsäure, letztere durch molekulare Umlagerung der angewandten Säuren entstanden. Bei der Elektrolyse des itaconsauren Kaliums will Aarland auch Propylen erhalten haben, dessen Entstehung er aus Brenzweinsäure erklärt, die durch Reduktion am negativen Pol auftrat. Damit befindet er sich allerdings im Widerspruch mit Reboul und Bourgoin.

Die Elektrolyse einer weitern ungesättigten Säure, der Aconitsäure, wurde von Berthelot (Jahresber. f. Ch. 1867. 386. Compt. rend 64. 762) unternommen, in der Hoffnung, die Synthese des Benzols dadurch zu erreichen. Er erhielt aber in der stark alkalischen Lösung nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und wenig Acetylen.

Wir kommen nun bei unserer Betrachtung zu einer Reihe von Säuren, den Oxysäuren, die schon früher zu elektrolytischen Untersuchungen dienten. Die Versuche aber wurden in sehr wenig systematischer Weise vorgenommen, so dass die Resultate dieser Elektrolysen ein Bild der stattfindenden Vorgänge nicht geben konnten. So hat Martens (Jahresb. f. Ch. 1853. 407) bei der Elektrolyse des weinsauren Natriums Kohlensäure und Kohlenoxyd am pos. Pol erhalten. Kolbe (Ann. chem. pharm. 113. 244) fand bei der Elektrolyse des milchsauren Kalis am pos. Pol Kohlendioxyd und Acetaldehyd. Brester (Jahresber. f. Ch. 1866. 86) hatte im gleichen Falle Kohlendioxyd und Aldehydharz erhalten, äpfelsaures Kali lieferte ihm neben Kohlendioxyd ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas und eine flüchtige Saure am positiven Pol. Bei Gelegenheit einer ausführlichen Untersuchung über die Elektrolyse organischer Säuren hat Bourgoin auch einige Oxysäuren geprüft. Dabei erhielt er folgende Resultate: Neutrales äpfelsaures Kalium lieferte Kohlendioxyd, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff am positiven Pol, die Flüssigkeit enthielt Aldehyd und wenig Essigsäure, ebenso verhält sich die alkalische Lösung (Jahresber. 1867. 381). Weinsaures Kali in konzentrirter Lösung ergab am positiven Pol in Wasser schwerlöslichen Weinstein und an Gasen Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd.

In alkalischer Lösung entstanden Kohlendioxyd, wenig Kohlenoxyd, Sauerstoff, Spuren von Aethan (?). Die Flüssigkeit enthielt essigsaures Kali (?) (Compt. rend. 65. 1144 u. a. a. O.) Ueber die Elektrolyse der Oxymaleïnsäure (Ber. d. d. chem. Ges. 7. 1039) wurde nur bekannt, dass die Säure am negativen Pol zu Aepfelsäure reduziert wird.

Diese zerstreuten Beispiele konnten natürlich in keiner Weise einen Aufschluss über den Mechanismus der Elektrolyse von Oxysäuren geben. Erst im Jahre 1894 wurden von v. Miller u. Hofer (Ber. d. d. chem. Ges. 27. 461) genaue Untersuchungen veröffentlicht, die ein helles Licht auf das Verhalten dieser Säuren werfen sollten. Auf Grund ihrer Versuche kamen sie zu folgenden Schlussfolgerungen.

Der elektrolytische Rest der Oxysäuren ist in den untersuchten Fällen der Synthese unfähig, es entstehen also nicht die nach dem Schema der Essigsäure zu erwartenden Glycole, er fällt vielmehr der Oxydation durch den am positiven Pol infolge irgend einer Reaktion entstehenden elektrolytischen Sauerstoff anheim. Selbst die Einführung von Methoxyl an Stelle des Hydroxyls ändert nichts an der leichten Oxydierbarkeit des elektrolytischen Restes, so z. B. bei der Methylglycolsäure. Die Oxymonocarbonsäuren gehen bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom, wenn die Lösung konzentriert ist, in Aldehyde und Ketone über, je nach der Stellung des Karboxyls in der Kohlenstoffkette. Bei stärkerer Verdünnung dagegen tritt weiterer Zerfall des Moleküls durch den elektrolytischen Sauerstoff bis zur Bildung von Kohlenoxyd ein. Während die einfachen aliphatischen Oxysäuren bei der Elektrolyse infolgedessen eine etwas verwickeltere Oxydation ihres elektrolytischen Restes erleiden, ist das Bild der Elektrolyse an phenylierten Oxysäuren, wegen der Beständigkeit des Phenylrestes, ein reineres. So liefert die Mandelsäure in quantitativer Ausbeute Benzaldehyd.

Die Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs, und zwar bei verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten, konnte in sehr interessanter Weise bei der Glycolsäure studiert werden. In konz. Lösung wurde neben Kohlendioxyd und wenig Ameisensäure nur Formaldehyd erhalten. Bei steigender Verdünnung nimmt die Menge des Formaldehyds ab und Kohlenoxyd tritt dafür auf, bis schliesslich die am positiven Pol entwickelten Gase ein Verhältniss von $CO_2 : CO = 1 : 1$ aufweisen. Daraus ergiebt sich ohne weiteres, dass der elektrolytische Rest der Glycolsäure $CH_2 \cdot OH$ — bei starker Verdünnung nicht mehr wie zuerst in Formaldehyd sondern in Kohlenoxyd übergeht.

Bei 1 . 2 Dioxysäuren schreitet die Oxydation durch den elektrolytischen Sauerstoff bis zum zweiten Hydroxyl vor, indem die dazwischen liegende Gruppe entweder zu Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd je nach der Konzentration oxydiert wird.

Noch nicht genügend durchforscht sind die β Oxysäuren. Diese lieferten bei der Elektrolyse hauptsächlich undefinierbare Harze neben Gasen wie Kohlenoxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die auf den allgemeinen Zerfall des elektrolytischen Restes hindeuten. Doch konnten bei einigen β Oxysäuren auch nähere Zersetzungsprodukte erhalten werden, die beweisen, dass das vor der CH OH Gruppe befindliche — CH_2 — unter Umständen allein wegoxydiert wird und der übrigbleibende Teil, der nun eigentlich ein elektrolytischer Rest einer α Oxysäure ist, die gewöhnliche Oxydation zum Aldehyd erfährt. Besonders glatt reagirt in diesem Sinne die Phenyl-β Milchsäure, welche Benzaldehyd liefert. Von Oxydikarbonsäuren wurden nur Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure geprüft, von welchen nur die Aepfelsäure ein näheres Produkt ergab, Acetaldehyd, während die andern Säuren eine vollständige Oxydation des elektrolytischen Restes zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd erlitten.

Die experimentellen Resultate sind die folgenden. Das glycolsaure Natrium lieferte in konzentrierter Lösung wesentlich Kohlendioxyd als Gas und in der Lösung viel Formaldehyd neben etwas Ameisensäure. Bei längerer Dauer der Elektrolyse trat Kohlenoxyd und Sauerstoff auf, die sich in verdünnter Lösung sofort bildeten.

$$2\ CH_2OH - + O = 2\ CH_2 = O + H_2O$$
$$2\ CH_2OH - + 3\ O = 2\ CO + 3\ H_2O.$$

Methylglycolsaures Natrium ergiebt am positiven Pol Kohlendioxyd und Formaldehyd neben Methylal und Ameisensäure. Bei stärkerer Verdünnung entsteht auch Kohlenoxyd und Sauerstoff, die Lösung enthält noch Methylalkohol.

Die Elektrolyse des milchsauren Kalis ergab wie bei Kolbe Kohlenoxyd und Acetaldehyd in konz. Lösung, in verdünnter Lösung viel Sauerstoff und etwas Kohlenoxyd. Wird der positive Pol alkalisch gehalten, so findet sich in der Lösung anstatt Acetaldehyd Aldol, das als Crotonaldehyd bei der Destillation gewonnen wird.

$$2CH_3-CHOHO- + = 2CH_3-CHO + H_2O.$$

Die gleichen Produkte liefert auch die Fleischmilchsäure, das Stereoisomere der gewöhnlichen Milchsäure.

Die α Oxybuttersäure ergiebt in der konzentrierten Lösung ihres Natronsalzes nur Kohlensäure, sehr wenig Sauerstoff und im Elektrolyten Propionaldehyd nebst etwas Ameisensäure.

Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes der α Oxyisobuttersäure wird in konzentrierter Lösung an Gasen Kohlendioxyd, in verdünnter Lösung auch Kohlenoxyd und Sauerstoff erhalten, in der Lösung findet sich Aceton.

Die Mandelsäure liefert in der konzentrierten Lösung des Natronsalzes Kohlendioxyd, Sauerstoff und wenig Kohlenoxyd, in der Lösung scheidet sich in grossen Mengen Benzaldehyd aus.

Die Glycerinsäure ergab bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung ihres Kalisalzes neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff nur Formaldehyd.

Bei der Phenylglycerinsäure wurden dieselben gasförmigen Produkte erhalten, im Elektrolyten entsteht Benzaldehyd.

Die Elektrolyse des äpfelsauren Kaliums lieferte neben Kohlendioxyd wenig Acetaldehyd, dagegen viel Aldol, in verdünnter Lösung wird auch Kohlenoxyd und Sauerstoff gebildet.

Die schon von Bourgoin untersuchte Lösung von neutralem weinsauren Kali lieferte Kohlendioxyd, viel Sauerstoff und Kohlenoxyd, in der Flüssigkeit saures weinsaures Kali, etwas Formaldehyd und Ameisensäure.

Aethylweinsäure ergab nur gasförmige Produkte.

Bei der Elektrolyse von Hydracrylsäure und β Oxybuttersäure entstanden grössere Mengen undefinierbaren Harzes neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Phenyl-β Milchsäure lieferte Kohlendioxyd und Sauerstoff, in der Flüssigkeit Benzaldehyd.

Nachdem diese Arbeit schon 2 Jahre vorlag, hat Walker (Journ. Chem. Soc. 1896. 1278), scheinbar ohne dieselbe zu kennen, auch Oxysäuren, und zwar in seinem für die Elektrolyse derartiger Substanzen vollständig ungeeigneten Apparate elektrolysiert. Er konnte in keinem Falle Synthese erreichen, auch er fand nur Oxydationsprodukte. Allerdings in dem Fall der Mandelsäure erhielt er Hydrobenzoin, doch liess er es dahingestellt, ob dasselbe durch Zusammenklappen elektrolytischer Reste oder durch elektrolytische Reduktion vorher gebildeten Benzaldehyds entstanden ist. Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, dass allein die letztere Entstehungsweise die richtige ist.

In jüngster Zeit sind noch einige Oxysäuren besonderer Konstitution der Elektrolyse unterworfen worden, auch hier wurde nur Oxydation des elektrolytischen Restes konstatiert. L. Pisarjewsky (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 29. 338) hat die β Methylglycidsäure und β Methylglycerinsäure in Form ihrer Kalisalze der Elektrolyse unterworfen. Die entwickelten Gase bestanden hauptsächlich aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff, in der Flüssigkeit fand sich Formaldehyd, Ameisensäure, Acetaldehyd und Essigsäure.

Es ist nun äusserst interessant, dass bei dem Aethyläther einer γ Oxysäure Synthese eintrat. Arthur A. Noyes (Amer. Chem. Journ 19 776, Chem. Centr. Bl. 1898 18) hat bei der Elektrolyse des Kalisalzes der γ Aethoxybuttersäure Hexamethylenglycoldiäthyläther in 30% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Ebensowenig wie die Oxysäuren ergaben die Halogenderivate von Säuren synthetische Produkte. Lassar-Cohn (Ann. chem. pharm. 251. 335) hat eine grössere Reihe derartiger halogensubstituierter organischer Säuren untersucht und dabei gefunden, dass nur Oxydation des elektrolytischen Restes eintritt. In saurer Lösung entsteht hierbei gleichzeitig das betreffende Hologen in freier Form. Dabei ist noch zu bemerken, dass am negativen Pol durch den dort entwickelten Wasserstoff Eliminierung des Halogens und Ersetzung gegen Wasserstoff bewerkstelligt wird, so dass also die halogenfreien organischen Säuren entstehen.

Monochloressigsaures Kalium liefert am postitiven Pol Kohlensäure, Sauerstoff und reichlich Chlor, am negativen Pol entsteht Essigsäure. Ebenso verhält sich Monobromessigsäure.

α Brompropionsaures Kalium wurde am negativen Pol reduziert, am positiven Pol entwickelte sich Kohlendioxyd und Brom, nebenbei bildeten sich geringe Mengen eines Oeles, das aus einem Gemisch gebromter Kohlenwasserstoffe bestand.

Bei der Elektrolyse des dibromessigsauren Kaliums bildete sich am positiven Pol Kohlensäure und Brom.

Aus der Monobrombernsteinsäure wurde am negativen Pol durch Reduktion Bernsteinsäure, am positiven Pol entstand Kohlensäure und Kohlenoxyd, nach dem Sauerwerden reine Kohlensäure und Brom, sowie Sauerstoff. In der Flüssigkeit fand sich Fumarsäure.

Bei der Dibrombernsteinsäure entstand am positiven Pol Kohlensäure, aber kein Brom, am negativen Pol trat teilweise Reduktion über die Monobrombernsteinsäure zur Bernsteinsäure ein.

Die Isodibrombernsteinsäure dagegen lieferte am positiven Pol Brom, daneben trat die Bildung einer geringen Menge eines gebromten Kohlenwasserstoffs ein.

In nahezu gleicher Weise verhielten sich ferner Bromfumarsäure, Monobromisobernsteinsäure und Dibromisobernsteinsäure.

Von weiteren Halogenkarbonsäuren ist noch folgendes zu erwähnen. Brommaleinsäure, welche Kekulé (Ann. chem. pharm. 131. 79) untersucht hatte, lieferte am positiven Pol fast nur Kohlenoxyd. Kekulé nimmt an, dass die Zersetzung in folgender Form eintritt:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad\ \ O \\ \qquad\quad\ \ \| \\ Br-C-C-O- \\ \qquad \| \\ H-C-C-O- \\ \qquad\quad\ \ \| \\ \qquad\quad\ \ O \end{array} = HBr + 4\,CO$$

doch dürfte dies sehr wenig Wahrscheinlichkeit besitzen.

Elbs hatte bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure resp. ihres Zink- oder Natriumsalzes am positiven Pol die Bildung von dem Trichlormethylester der Trichloressigsäure beobachtet (Journ. f. pr. Ch. 47. 104. 55. 502)

$$\begin{array}{l} CCl_3-COO- \\ CCl_3-COO- \end{array} = Cl_3C-COO-CCl_3 + CO_2$$

Von der grossen Reihe von Amidosäuren ist bisher nur eine untersucht worden, und zwar die Amidoessigsäure, bei der Horsford (Ann. chem. pharm. 60. 41) nur die Bildung von Ammoniak am negativen und einer Säure am positiven Pol konstatiert.

Grosse Widerstandsfähigkeit zeigen die Säurereste der aromatischen Säuren gegenüber elektrolytischer Einwirkung. In den meisten Fällen findet hier keine Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Säurerest statt, sondern es bildet sich die Säure unter Sauerstoffentwicklung zurück. Durch die Entstehung von Sauerstoff wird ein kleiner Teil der Säure zu harzigen Produkten und Kohlenoxyd etc. oxydiert. Diese Beständigkeit des Säurerestes ist nicht nur den Säuren eigen, welche die Carboxylgruppe im Kerne enthalten, sondern auch manchen anderen, bei denen dieselbe in einer kürzeren oder längeren Seitenkette sitzt. Es sind daher auch wenig aromatische Säuren bisher zur Elektrolyse benützt worden und die Resultate sind sehr dürftiger Natur.

Benzoësaures und phtalsaures Kalium erleiden am positiven Pol nur Regenerierung der freien Säuren, wie schon Brester (Jahresber. f. Ch. 1866. 86), Bourgoin (Jahresber. f. Ch. 1871. 631) fand und Lassar-Cohn (Ann. chem. pharm. 251. 335) später-hin bestätigte. Nur in minimaler Menge tritt Oxydation zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ein. In jüngster Zeit hat W. Löb (Zts. f. E. 2. 663 u. 3. 3) bei der Elektrolyse von benzoesaurem Natrium unter Benützung von Bleielektroden und ohne Trennung der Pole das Natriumsalz einer bislang noch nicht genauer festgestellten Säure von der Zusammensetzung $C_5 H_5 Na O_8$ erhalten. An Gasen entstanden Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und wenig Acetylen. Ferner bildete sich durch die reduzierende Wirkung am negativen Pol auch etwas Benzaldehyd. Diphenyl oder Fettsäuren entstanden dagegen nicht.

Dies widerspenstige Verhalten der Benzoesäure schreckte Bourgoin (Ann. chim. phys. [4] 14. 225) nicht ab, den Versuch zu machen, ob nicht durch gemeinsame Elektrolyse von ameisensaurem und benzoesaurem Salz Benzol entstünde. Natürlich entstand solches nicht. Ebensowenig konnten bei der Elektrolyse von essigsaurem Kalium und benzoesaurem Kalium synthetische Produkte erhalten werden.

In gleicher Weise wie Benzoesäure und Phtalsäure verhalten sich die 3 Oxybenzoesäuren bei der Elektrolyse ihrer Salze, wie Lassar-Cohn (a. a. O.) feststellte.

Die Phenylessigsäure wurde von Slavik (Ber. d. d. chem. Ges. 7. 1051) in der Form des Kalisalzes der Elektrolyse unterworfen. In neutraler Lösung trat am positiven Pol saure Reaktion und der Geruch nach Bittermandelöl auf. Es bildete sich im Verlaufe der Zersetzung Phenylessigsäure, eine braune harzige Masse, geringe Mengen Benzaldehyd und an Gasen Kohlensäure und Sauerstoff. In alkalischer Lösung wurden genau dieselben Produkte erhalten, auch etwas Benzylalkohol schien sich gebildet zu haben. Die freie Phenylessigsäure lieferte am positiven Pol Sauerstoff und Kohlenoxyd, ferner schied sich dieselbe in fester Form aus, dadurch dass die Lösung am positiven Pol durch die Zuwanderung von Phenylessigsäureionen konzentrierter wurde. Auch hier zeigte sich der Geruch von Benzaldehyd.

Bei der Elektrolyse von zimmtsaurem Natrium erhielt Brester (Jahresber. f. Ch. 1866. 86) Sauerstoff, Kohlendioxyd sowie

freie Zimmtsäure und Benzaldehyd am positiven Pol.

Als Beschluss der Reihe von Karbonsäuren und als Überleitung zur nächsten Gruppe seien die zwei Vertreter von Thiosäuren angeführt, die Bunge (Ber. d. d. chem. Ges. 3. 295) untersuchte. Die Thioessigsäure lieferte bei der Elektrolyse das Bisulfür des Acetyls, die Thiobenzoesäure das Bisulfür des Benzoyls.

$$\begin{matrix} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-S- \\ CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-S- \end{matrix} = CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Es spaltet sich also das schwefelhaltige Carboxyl nicht ab, es erfolgt aber auch keine Regenerierung freier Säure, sondern zwei Säurereste vereinigen sich direkt.

Wie die Thiosäuren verhalten sich die Metallverbindungen der Merkaptane bei der Elektrolyse. Bunge (Ber. d. d. chem. Ges. 3. 911) hat einige Merkaptane geprüft und gefunden, dass das Natriumphenylmerkaptan in alkoholischer Lösung am positiven Pol Phenyldisulfid ergiebt, und in gleicher Weise reagierten das Natriumamylamerkaptan und Natriumäthylmerkaptan unter Bildung der entsprechenden Disulfide.

$$2\,C_6H_5-S-Na = 2\,Na + \underbrace{C_6H_5-S-S-C_6H_5}_{\text{Phenyldisulfid}}$$

Diese Eigenschaft derartig konstituierter Schwefelverbindungen, bei der Elektrolyse Veranlassung zur Bildung von Disulfiden zu geben, scheint eine ziemlich allgemeine zu sein. So hat Schall (Zts. f E. 2. 475) aus dem xanthogensauren Kalium in grosser Menge Aethyldioxysulfokarbonat

$$\begin{matrix} C_2H_5-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S \\ | \\ C_2H_5-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S \end{matrix}$$

erhalten.

Es wirkt also auch in diesen Fällen die Elektrolyse genau so wie Jod auf die Natrium- oder Kaliumsalze ein, und da letztere Reaktion bei einer grossen Reihe von analogen Schwefelverbindungen eintritt, so lässt sich voraussehen, dass dieselben sich bei der Elektrolyse alle gleich verhalten werden.

Die Elektrolyse des Rhodankaliums ist von mehreren Forschern durchgeführt worden. Bunge (Ber. d. d. chem. Ges. 3. 295) erhielt an der Anode eine rote Färbung, die allmählich in einen rotgelben Niederschlag überging, welcher alle Eigenschaften des Pseudosulfocyans besass. Der primäre Körper, das Disulfid des Cyans entsteht hierbei nicht, wird aber auch durch Einwirkung von Jod auf Rhodankalium nicht erhalten. Später hat auch Goppelsroeder (Ber. d. d. chem. Ges. 17. Ref. 522, Dingl Journ. 252, 83) das Pseudosulfocyan aus dem Rhodankalium erhalten und benutzte die Entstehung desselben zugleich, um Faserstoffe damit zu färben, indem er dieselben mit Rhodankaliumlösung tränkte und mit dem positiven Pol in Berührung brachte. Lidow (Ber. d. d. chem. Ges. 17. Ref. 252) erhielt Pseudosulfocyan aus Rhodanammoniumlösung, dabei schied sich noch eine gelbe Verbindung mit sauren Eigenschaften, wahrscheinlich Persulfocyansäure aus. Bei Anwendung von Kohlenelektroden entsteht neben diesen Verbindungen freier Schwefel an der Anode.

Von weiteren schwefelhaltigen Elektrolyten sind besondere Unterschiede bei den Sulfosäuren und den Alkylschwefelsäuren aufgefunden worden. Wie Bunge (Ber. 3, 911) festgestellt hat, sind Sulfosäuren bei der Elektrolyse sehr beständig. So entsteht aus isaethionsaurem Kalium am positiven Pol nur Sauerstoff und die freie Isäthionsäure. Die Alkylschwefelsäuren dagegen erleiden vollständigen Zerfall ihres Komplexes, es bildet sich freie Schwefelsäure und das Alkyl ergiebt eine Reihe von Oxydationsprodukten.

Renard (Ann. chim. phys. [5] 17, 300) hat bei der Elektrolyse von Methylschwefelsäure am positiven Pol an Gasen Sauerstoff, Kohlenoxyd und sehr wenig Kohlendioxyd erhalten, in der Flüssigkeit fand sich Trioxymethylen- und Ameisensäure neben Schwefelsäure. Ganz analog verhielt sich die Aethylschwefelsäure (ibid. p. 301), nur entsteht hier Acetaldehyd und Essigsäure, nebenbei auch etwas Ameisensäure. In sehr verdünnter Lösung bildet sich nur Ameisensäure und Essigsäure, und der entweichende Sauerstoff entält sehr viel Ozon.

Guthrie (Ann. chem. pharm. 99, 65) hat die Salze der Alkylschwefelsäuren der Untersuchung unterworfen. Bei dem äthylschwefelsauren Kalium wurde der positive Pol stark sauer, indem sich Schwefelsäure bildete. An Gasen entstanden Sauerstoff und Kohlendioxyd und die Lösung enthielt Acetaldehyd. Bei Benutzung einer Zinkanode dagegen überzog sich dieselbe mit äthylschwefelsaurem Zink, ein Versuch, aus welchem Guthrie folgerte, dass das Aethyl

nicht durch die Einwirkung des elektrischen Stromes abgespalten wird, also elektrolytisch unwirksam sei. In gleicher Weise wie das äthylschwefelsaure Kalium verhielten sich amylschwefelsaures und amylphosphorsaures Kalium, nur entstand im letztern Fall anstatt Schwefelsäure natürlich freie Phosphorsäure.

Im Einklang mit dieser Reaktionsweise steht das Verhalten des trichlormethylschwefelsauren Kaliums, welches am positiven Pol in Sauerstoff, Chlor, Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Ueberchlorsäure zerfällt, so dass Bunge (Ber. 3. 911) den Schluss ziehen konnte, dass wir es hier nicht mit dem Salz einer Sulfosäure, sondern mit einem alkylschwefelsauren Salz zu thun haben.

Eine weitere Gruppe, die der Cyanverbindungen ist hauptsächlich von Schlagdenhauffen (Jahresb. f. Ch. 1863, 305) untersucht worden. Die Resultate, die dieser Forscher erhalten hat, sind die folgenden: Verdünnte Blausäure wird kaum durch den Strom zersetzt, konzentrierte, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte, zerfällt in Kohlendioxyd und Ammoniak. Ameisensäure bildet sich hierbei nicht. Cyankalium liefert ebenfalls Kohlensäure und Ammoniak, cyansaures Kalium ist nicht nachweisbar. Dieselben Produkte ergeben cyansaures und cyanursaures Kalium. Ferricyankalium geht an der Anode zuerst in Ferrocyankalium über und dieses zerfällt sodann in Ferrocyankalium, Berliner-Blau, Cyankalium und Cyan. Aus dem Berliner-Blau entsteht bei weiterer Einwirkung des Stromes Blausäure, Eisenoxyd und Wasserstoff. Eine Lösung von Berliner-Blau in Oxalsäure entwickelt viel Gas, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd und zerfällt in Eisenhydroxyd und Blausäure. Kobalticyankalium verhält sich wie Ferrocyankalium, es setzt sich an der Anode zuerst ein rosenroter Niederschlag ab, der in Blau und dann Schwarz übergeht und Kobaltioxyd vorstellt. Eine 2%ige Lösung von Nitroprussidnatrium liefert Berliner-Blau, Sauerstoff und Kohlendioxyd an der Anode.

Ueber die Elektrolyse des Nitroprussidnatriums hat Weith (Chem. Centr.-Bl. 1869, 507) genauere Untersuchungen veröffentlicht. Je nach dem Konzentrationsgrad der Lösung verläuft die Elektrolyse verschieden. Eine Lösung 1 : 6 entwickelt an beiden Polen Gas, am negativen Pol bildet sich Ammoniak und Cyanammonium, am positiven Stickmonoxyd. Bei längerer Dauer der Elektrolyse entstehen am positiven Pol Berliner-Blau, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, am negativen Pol Nitroprussideisen und ein unbekanntes Reduktionsprodukt.

Bei der Konzentration 1 : 15 scheidet sich sofort am positiven Pol Berliner-Blau, Stickstoff und Sauerstoff ab, am negativen bildet sich Nitroprussideisen. Nach Entfernung der festen Produkte tritt am positiven Pol Stickoxyd, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf, am negativen Pol Ammoniak und ein Reduktionsprodukt.

Ueber die Elektrolyse von Alkoholaten und Phenolaten ist wenig zu sagen. Bunge (Ber. 3, 295) hat die in Methyl- und Anylalkohol gelösten Natriumalkoholate, sowie Phenolnatrium durch den Strom wegen der geringen Leitfähigkeit nur zum kleinsten Teile zersetzen können. In wässeriger Lösung aber beobachtete er nur die Wanderung des Natriums, nicht des Alkoholrestes, so dass er schloss, dass Alkoholate in wässeriger Lösung zersetzt werden in Natriumhydroxyd und Alkohol. Die wässerige Lösung von Nitrophenolnatrium dagegen verhält sich wie ein Elektrolyt, indem an der Anode sich Nitrophenol und Sauerstoff abschied.

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O - Na \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} = Na + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O - \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

$$2\,C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O - \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + H_2O = 2\,C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + O$$

Bei der Elektrolyse von Natriumäthylat in absolutem Alkohol entstand nach Habermann (Monatsh. 7, 529) am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol dagegen kein Gas, sondern eine gelbe Färbung. Im Laufe der Elektrolyse bildete sich Natriumkarbonat und Aldehydharz.

Im Vorstehenden haben wir die Gesamtheit des Arbeitsmateriales auf dem Gebiete der reinen Elektrolyse, und zwar der ersten Gruppe der organischen Elektrolyte kennen gelernt, es erübrigt nun nur noch die Besprechung der Elektrolyse von Verbindungen der zweiten Gruppe, über die allerdings nur ganz spärliche Arbeiten vorliegen. (Fortsetzg. folgt.)

REFERATE.

Chemische Wirkungen der elektrischen Entladung. Methoden. Berthelot. (Comptes rendus 1898 CXXVI 561.)

Verfasser hat in Fortsetzung langjähriger Forschungen neue Versuche über die chemischen Reaktionen der dunklen elektrischen Entladung, besonders über die Aufnahme von Stickstoff durch organische Verbindungen angestellt und hat sich hauptsächlich bemüht, die Grenzen der Umsetzungen bei bestimmter Dauer der Intensität festzustellen.

Die in Reaktion zu bringenden Korper wurden als Dielektrika in einem engen Raume der Wirkung der Entladungen eines Apparates mit hoher Spannung ausgesetzt. Hierzu diente zumeist ein Ruhmkorffapparat in Verbindung mit einer Leydener Flasche und ein Deprez'scher Unterbrecher mit mehreren hundert Unterbrechungen per Sekunde. Den Strom lieferte eine Batterie von 5 Akkumulatoren mit einer mittleren Spannung von 12 Volts und einer Abgabe von ca. 2 Ampères während 24 Stunden. Die Substanzen wurden gewohnlich in den ringförmigen Raum zwischen zwei konzentrischen 1 mm von einander entfernten Glasröhren gebracht. Verfasser verwendete auch Elemente aus Glasplatten und dünnen zylindrischen Glasschalen, die zur Aufnahme von flüssigen oder festen Korpern bestimmt und an den Innenflächen mit Metallblättern versehen waren, um die Verbindung mit der Batterie herzustellen.

Flüssiger Aldehyd $CH_3 . CHO$ wurde mit 130 cc Stickstoff zusammen der dunklen Entladung ausgesetzt.

Nach einigen Stunden ergab die Analyse: 64 cc Gesammtmenge, davon $CH_4 = 11.5$ cc, $H_2 = 7.3$ cc, $CO = 15.2$ cc, $CO_2 = 11.5$ cc, $CH_3 . CHO$ (Dampf) = 5,1 cc, $N_2 = 13.4$ cc.

Nach 24 Stunden: 8.6 cc Gesammtmenge, davon $H_2 = 7.3$ cc, $N_2 = 1.3$ cc.

Anfangs zersetzt sich also der Aldehyd in gasformige Produkte ohne eine nennenswerte Menge Stickstoff (0,5 cc) zu absorbieren. Später kondensieren sich Methan, Kohlenoxyd und Kohlensaure; Wasserstoff ändert sich nicht, Stickstoff wird absorbiert.

In anderen Fällen, wie beim Propylen, entstehen zuerst flüssige polymere Verbindungen, welche bei längerer Einwirkung Wasserstoff abgeben.

Die Geschwindigkeit und sogar die Natur der Reaktionen hängen ab von der Intensität der Entladungen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten muss man daher die Bildung der inneren Funken und aller Erscheinungen, welche Wärmereaktionen bewirken konnten, vermeiden.

Die Reaktion erreicht ihr Ende mit der Bildung fester oder harzformiger Korper, welche die Elektrizität schlecht leiten.

Wirkt die Entladung auf tertiäre organische Verbindungen, so sind die Erscheinungen komplizierterer Natur. Bei Verbindungen mit viel Sauerstoff entsteht zuerst Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, die dann untereinander in Reaktion treten.

Die meisten stickstoffhaltigen Verbindungen reichern sich mit Stickstoff an; einige hingegen scheinen auch Stickstoff abzugeben.

Im allgemeinen erscheint der aufgenommene Stickstoff in Form von Ammoniakderivaten, d. h. Amiden, Aminen besonders Polyaminen. Niemals wurden Azo-, Nitroso-, Nitro- oder Hydrazinverbindungen erhalten. Auch Blausäure oder Derivate derselben wurden niemals beoachtet.

Die Resultate lassen sich also in zweierlei Erscheinungen einteilen: Zersetzung unter Abscheidung von Wasserstoff und der einfachsten binären Verbindungen und Kondensation oder Polyderivation unter Bildung komplizierter Verbindungen.

Verfasser zieht Vergleiche zwischen diesen Reaktionen und den Phänomenen des thierischen Organismus in Anbetracht der im lebenden Gewebe vorhandenen elektrischen Strome. Z.

Chemische Wirkungen der elektrischen Entladung auf organische Verbindungen. — Kohlenwasserstoffe und Stickstoff. Berthelot. (Comptes rendus 1898. CXXVI 567.)

1. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$ verwandeln sich in kondensierte Polymere ohne besondere Abgabe von Wasserstoff.

2. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ polymerisieren sich ebenfalls jedoch unter Abgabe einer aequivalenten Menge Wasserstoff per Molekül Kohlenwasserstoff; d. h. es bilden sich Verbindungen $(C_n H_{2n})_m - H_2$; $m = 4$ oder 5 (oder ein Vielfaches). Dies nähert sich der prozentualen Zusammensetzung der Kamphene. Es sind ohne Zweifel zyklische Verbindungen.

3. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ verlieren ausserdem 2 Atome Wasserstoff per Molekül und bilden dieselben Verbindungen wie die Reihe $C_n H_{2n}$.

4. Alle untersuchten Kohlenwasserstoffe binden Stickstoff unter Bildung alkalischer, wahrscheinlich zyklischer Verbindungen von der Reihe der Polyamine.

Sie entstehen aus der Vereinigung von Stickstoff mit den polymerisierten Kohlenwasserstoffen unter Freiwerden von Wasserstoff. Hiernach kann man diese Polyamine auffassen als zyklische Verbindungen entstanden aus der Vereinigung der Amiogruppe NH_2 mit den Resten des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes, z. B. mit $C . CH$ beim Methan;

$$CH_4 \text{ giebt } (C . CH . NH_2)_n$$

mit C_2H_3 beim Aethan und Aethylen;

$$C_2H_6 \text{ und } C_2H_4 \text{ geben } [(C_2H_3 . C_2H_3 . NH_2)_3]_n = C_{16}H_{33}N_3.$$

Beim Acetylen und Allylen ist die Reaktion etwas verschieden

$$C_2H_2 \text{ giebt } [(C_2H_2)_3 C_2 . NH_2]_2$$
$$C_3H_4 \text{ giebt } C_3H_4 (C_2H_2)_4 (NH_2)_3.$$

Alle diese Formeln sind nur empirisch und sollen nur die beobachteten Erscheinungen versinnlichen; jedenfalls ist eine ganz neue Reihe von Ver-

bindungen erschlossen, bemerkenswert durch ihren besonders hohen Gehalt an Stickstoff und durch ihre Entstehung aus freiem Stickstoff mit Hilfe der elektrischen Entladung. Z.

Verunreinigungen des käuflichen Calciumcarbides. H. Le Chatelier. (Bulletin de la Société Chimique de Paris 1897. No. 16/17, p. 793.)

Eisen ist stets als Siliciumeisen $SiFe_2$ vorhanden; das überschüssige Silicium verbindet sich teils mit Kohlenstoff zu Carborundum, teils mit dem Calcium zu einer Siliciumcalciumverbindung. Es scheinen zwei solche Verbindungen zu existieren: die eine wird von Salpetersaure fast gar nicht, dagegen von Salzsäure sehr leicht angegriffen, unter Bildung eines gelben, unloslichen Korpers, des Silikons von Wöhler; die andere wird leicht von Salpetersäure und Essigsäure angegriffen und bildet mit Salzsäure einen weissen Korper, der ebenso wie Silikon in Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung loslich ist. Z.

Dissociation der Carbide von Calcium Baryum und Mangan. Gin und Leleux. Comptes rendus. 1898, CXXVI, 236, 749.

Die Verfasser beobachteten, dass man Calciumcarbid im elektrischen Ofen schmelzen und verflüchtigen kann, ohne dass Acetylen entsteht. Es hinterbleibt ein Cokeskelett. Es tritt Dissociation ein bei einer Temperatur, die unter der der Verflüchtigung des Kohlenstoffs liegt.

Die gleiche Beobachtung wurde für Baryum. und Mangancarbid gemacht; das Metall wird verflüchtigt und es hinterbleibt ein coksartiger Rückstand.

Diese Verbindungen konnen also als solche nicht verflüchtigt werden; sie dissociieren sich bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens. Z.

Niederschlag der Cyankaliumgoldbäder. (Metallarb. 1896. 65. n. Chem. Ztg.)

Der in den Zinkkästen bei der Entgoldung der Cyankalinmlaugen bleibende Schlamm wird, nachdem die Cyankaliumlösung abgezogen und durch eine Filterpresse gegangen ist, und nachdem die groben Zinkspäne durch ein Sieb getrennt würden, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bis alles Zink gelöst ist. Man trägt dann portionsweise alles Zink ein, bis die Lösung annähernd neutral ist; nun wird das Bassin mit heissem Wasser unter fortwährendem Umrühren aufgefüllt. Eine Pumpe zieht die schlammige Lösung ab und drückt sie durch eine Filterpresse, bis das Bassin leer ist; nachher wird heisses Wasser durch die Presse gedrückt, um Säure und Zinksulfat auszuwaschen, und schliesslich Luft, um die Presskuchen zu trocknen.

Zum Schlusse werden die Kuchen in einer geschlossenen Muffel getrocknet, wobei jedes Verstäuben vermieden ist, und eingeschmolzen, indem auf 10 T. Schlamm 3 T. Soda und 5 T. Borax zur Schlackenbildung genommen werden. Bei kupferhaltigen pyritischen Randerzen wird weniger Schlacke gebildet, das erzielte Rotgold ist aber auch weniger fein. Der Hauptvorteil dieser Methode beruht darauf, dass die Kuchen aus der Filterpresse ohne Verlust getrocknet werden, während nach der üblichen Methode (Röstung und Salpeter) durch das Umrühren und durch die entweichenden Gase Verluste unvermeidlich sind. Die Verluste nach dieser Methode betragen unter 0,1 pCt.; die Schlackenmenge ist geringer als bei der Salpetermethode, und das Rohgold ist feiner.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Herstellung von säurefesten, widerstandsfähigen Gefässen. — Jul. Marx in Berleburg. — D. R. P. 94847.

Die innere, widerstandsfähige Schicht des Gefässes wird aus einer geeigneten, natürlichen oder künstlichen Masse hergestellt und dann von aussen mit einem zugfesten metallischen Mantel in der Weise umschlossen, dass zwischen beiden Schichten ein Raum bleibt, der mit einer erhärtenden Masse unter höherem Druck ausgefüllt wird. Das so hergestellte Gefäss vereinigt somit die Vorzüge eines Gefässes beispielsweise aus Porzellan mit denen eines eisernen. Bei etwaigem Springen der inneren Schicht konnen die enstandenen Stücke sich nicht loslösen, da durch den äusseren Mantel und der mehr oder weniger elastischen Zwischenschicht ein Druck ausgeübt wird, der einen Sprung immer geschlossen hält. Als Material für die Zwischenschicht lassen sich beispielsweise Gyps, Zement u. dgl. verwenden.

Verfahren zur Darstellung von Hydrokotarnin aus Kotarnin. — Richard Wolffenstein und Erich Bandow in Berlin. D. R. P. 94949.

Kotarnin wird in saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe von elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff reduziert, wobei gegenüber dem bisher bekannten Reduktionsverfahren von Beckett und Wright mittelst Zink und Salzsäure (Journ. of the Chem. Soc. 28, 577) bei quantitativer Ausbente sofort ein reines weisses Endprodukt entsteht.

Verfahren zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege. — Josef Rieder in Thalkirchen bei München. — D R. P. 95081.

Das Metall *A*, in welches unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes ein Relief oder dergl. eingeätzt werden soll, ist mit der positiven Stromleitung verbunden, bildet somit die Anode, während die in den Elektrolyten eingetauchte Kathode *K* aus beliebigem

Metall bestehen kann. Das Metallstück *A* ruht auf einem porösen Block *E*, in dessen Oberseite das Negativ des Reliefs eingeschnitten, eingepresst oder dergl. ist. Derselbe kann beispielsweise aus Gyps oder Thon

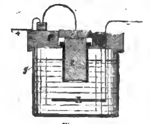


Fig. 27.

bestehen. Mit seinem unteren Ende taucht der poröse Block *E* in den Elektrolyten ein, mit dem er sich vollständig durchtränkt. Wird der elektrische Stromkreis geschlossen, so findet an dem Metallstück *A* immer nur da eine Auflösung von Metall statt, wo es den mit dem Elektrolyten durchfeuchteten Körper *E* berührt. Es wird somit nach und nach in dem Metalle eine genaue positive Wiedergabe des in dem Blocke *E* eingeprägten Reliefs erzeugt werden.

Elektrode für elektrische Sammler. — Fr. Schneider in Triberg i. Schwarzwald. — D. R. P. 95188. II. Zusatz zum Patente No. 91137. I. Zusatz-Patent No. 92438.

Der oberhalb der Massefüllung befindliche durchbrochene Teil der Röhrenwandung ist als Deckel ausgebildet, um das Einbringen der wirksamen Masse zu erleichtern. Dem Deckel kann eine wellen- oder zickzackartige Form gegeben oder er kann mit Erhöhungen versehen werden.

Aus Holzkohle bestehende Schutzhülle für Elektroden. — Willy Silberstein in Berlin. — D. R. P. 95269.

Auf trockenem oder nassem Wege hergestellte, von den Aschensalzen durch Auslaugen mit Mineralsäure und Nachbehandeln mit Wasser gereinigte hochporöse Holzkohle wird in Plattenform um die Elektroden gelegt, um das beim Gebrauch hervortretende, allmähliche Abfallen der wirksamen Masse zu verhüten.

Schaltungsweise für Sammelbatterien mit aus Zellengruppen und Einzelzellen bestehenden Zuschaltezellen. — Georg J. Erlacher und M. A. Besso in Winterthur, Schweiz. — D. R. P. 95355.

Diese Schaltungsweise für Sammelbatterien ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zuschaltezellen aus Zellengruppen und Einzelzellen bestehen, welche mit einer Schaltvorrichtung derart verbunden sind, dass bei der Schalterbewegung zunächst die Einzelzellen nach einander in den Stromkreis eingeschaltet werden und dann durch eine Zellengruppe mit einer entsprechenden Zellenzahl ersetzt werden, worauf beim Weiterbewegen des Schalters wieder die Einzelzellen nach einander zugeschaltet werden können.

Verfahren zum Auslaugen von Gold und Silber aus Golderzen und Goldrückständen. — — F. W. Dupré in Stassfurt. — D. R. P. 95444.

Als Auslaugemittel wird eine ein Thiosulfat und ein Eisenoxydsalz enthaltende Lösung mit oder ohne Zusatz von einem Acetat oder einem Oxydationsmittel (z. B. Natriumbichromat) benutzt.

Verfahren und Einrichtung zum Anzeigen des Vorhandenseins schlagender Wetter oder anderer gefährlicher Gase in Bergwerken oder anderen Räumen. — Erhard Ludwig Mayer und George Busb in London. — D. R. P. 95159.



Fig. 28.

Zum Anzeigen schlagender Wetter wird eine Gasbatterie benutzt, welche aus einem luftdicht abgeschlossenen Kasten mit Gummiball *a* zum Ausgleich des inneren und äusseren Druckes besteht. In die Wandung dieses Kastens sind Zylinder aus porösem Stoff, welche mit verdünnter Schwefelsäure getränkt sind, eingesetzt. Das innere Ende des 1. Zylinders ist mit dem äusseren Ende des 2. Zylinders in leitender Verbindung, das innere Ende des 2. mit dem äusseren Ende des 3. und so weiter. Das äussere Ende des ersten und das innere Ende des letzten Zylinders führen zu den Klemmen des Kastens. Sobald die äussere Luft eine andere Zusammensetzung hat als die innere, giebt die Einrichtung einen Strom. Der Strom wird dazu benutzt, hörbare oder sichtbare Alarmsignale auszulösen, wodurch auf die Veränderungen in der Zusammensetzung der Luft des Raumes, in dem sich die Gasbatterie befindet, hingewiesen wird. Die Gasbatterie ladet bewegliche Platten elektrostatisch. Dieselben ziehen sich an und schliessen entweder direkt oder indirekt einen Signalstromkreis. In einer anderen Ausführungsform wird durch die Bewegung einer infolge von Ladung angezogenen Platte ein Schirm von einer Lampe entfernt, wodurch ein Lichtsignal erscheint. In einer anderen Ausführungsform geben bewegte Stanniolstreifen den Weg für einen Lichtstrahl zu einer Selenzelle frei, welche durch den Lichtstrahl in ihrem Widerstand so geändert wird, dass sie genügend Strom für ein Signal durchlässt. Die hierbei benutzte Selenzelle besteht aus zwei mit Drähten bespannten von einander isolierten Metallrahmen, zwischen welche durch Erhitzen lichtempfindlich gemachtes Selen gegossen ist.

Verfahren zur elektrolitischen Herstellung von Stickstoffverbindungen (besonders Ammoniak und Ammoniumnitrat) aus atmosphä-

rischem Stickstoffe. — R. Nithack in Nordhausen. — D. R. P. 95 532.

Die Erfindung betrifft die technische Verwertung der bereits von Davy gemachten Beobachtung, dass bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen Pole Ammoniak und am positiven Pole Salpetersäure entsteht, und besteht darin dass hierbei das Wasser während der Elektrolyse beständig mit unter hohem Druck stehendem Stickstoff gesättigt gehalten wird, während zugleich in die Sauerstoffzelle zwecks vollständigerer Bindung des dort auftretenden Sauerstoffes zu Ammoniumnitrat konzentrierte Ammoniakflüssigkeit eingeleitet wird.

Giessform für Akkumulatoren. — Maschinenfabrik E. Franke in Berlin. — D. R. P. 95 591.

Die Formteile der Giessform für Akkumulatoren mit dünnen Stäbchen, Plättchen, Rippen oder dergl. bestehen sowohl für die äussere Umgrenzung als auch die Kerne aus einzelnen Lamellengruppen, wobei diejenigen der äusseren Umgrenzung an einem beweglichen Rahmen des Giessformkörpers angeordnet sind und durch dessen Bewegung das Gussstück ausheben.

Verfahren zur Darstellung von Alkaminen der zyklischen Azetonbasen auf elektrolytischem Wege. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. — D. R. P. 95623.

Die Reduktion des Triazetonamins und analoger Azetonaminbasen ist bisher stets nur durch chemische Reduktionsmittel, insbesondere durch Natriumamalgam, ausgeführt worden. Wie nun gefunden wurde, bietet die Anwendung elektrolytischen Wasserstoffes für die genannte Reduktion besondere Vorteile. So erhält man aus dem Triazetonamin mittelst elektrolytischen Wasserstoffes in glatter Weise das Triazetonalkamin ohne gleichzeitige Bildung von Pseudotriazetonalkamin, und ferner entstehen auf diese Weise aus den unsymmetrischen Azetonaminbasen, wie Vinyl-, Benzal-, Valer-, Oenanth- und Piperonylendiazetonaminen, ausschliesslich nur die labilen Formen der betreffenden Alkamine. Die Elektrolyse wird am besten in schwach alkalischer Lösung vorgenommen, zweckmäsig unter Anwendung eines Diaphragmas. Bei den meisten Aminbasen wirkt der elektrolytische Wasserstoff überhaupt nur in alkalischer Lösung. Das labile Vinyldiacetonalkamin schmilzt bei 138°, das labile Valerdiacetonalkamin bei 93—94°; das labile Oenanthdiazetonalkamin bei 77—79° und das labile Piperonylendiazetonalkamin bei 108—109°, das labile Benzaldiazetonalkamin ist flüssig.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Erdalkalihydroxyden. — H. & W. Pataky in Berlin. — D. R. P. 95754.

Man giebt dem Elektrolyten einen Gehalt an Eisensalzen zum Zweck, die Erdalkalihydroxyde auf der Kathode in festhaftender Form zu erhalten, so dass sie ohne Stromunterbrechung leicht aus dem Bad entfernt werden können. Die Gegenwart der Eisensalze hat zunächst die Wirkung, dass sich Eisen auf der Kathode gleichzeitig mit niederschlägt. Der auf diese Weise gebildete Eisenschwamm hat dann die beschriebene Wirkung.

ALLGEMEINES.

Verstärkter Erreger für Elemente. In den letzten Jahren veröffentlichte Chemiker Busse, Hannover wertvolles Material über die von ihm und Anderen gemachten Beobachtungen und Erfahrungen über Salmiakcalcidum als sehr energischen Erreger für Kohlen-Zink-Elemente (Leclanché) an Stelle von kryst. Salmiak und erwähnte namentlich die grosse Beständigkeit, Leitungsfähigkeit und Frostsicherheit des Calcidumerregers. Nach uns vorliegenden Berichten werden jene Beobachtungen seitens der Königl. Eisenb.-Telegr.-Inspektion zu Elberfeld voll und ganz bestätigt.

Salmiakcalcidum konnte bislang wegen seiner grossen Neigung, Wasser in sich aufzunehmen und energisch zurückzubalten, nicht trocken, sondern nur in konzentriert flüssiger Form geliefert werden, was bei den guten Erfolgen allseitig bedauert wurde. Dieser Unbequemlichkeit ist jetzt nach langwierigen Versuchen abgeholfen. Die Chem. Fabrik Busse, Hannover bringt neuerdings Salmiakcalcidum im Vacuum zur Trockne, liefert dasselbe also in trockener Krystallform. Das trockene Salmiakcalcidum hält sich in luftdicht verschlossenen Gefässen unbegrenzt lange trocken, wohingegen es an der Luft zerfliesst, was seiner Wirksamkeit aber nicht schadet. Das trockene Salmiakcalcidum ist leicht löslich in Wasser (50 Teile desselben lösen sich in 100 Teilen Wasser), die gesättigte Lösung entspricht einer hochkonzentrierten Lösung von Salmiak mit den genau gleichen Eigenschaften sowohl des Calcidums als auch des Salmiaks, ist also ein sehr energischer Erreger von sehr grosser Lebensdauer, dessen konzentrierte Lösung nicht auskrystallisiert, nicht verdunstet und niemals einfriert (Calcidum bleibt bekanntlich bis 60 Grad Kälte flüssig). Für Trockenelemente empfiehlt sich das trockene Salmiakcalcidum ganz von selbst, für Nasselemente löst man:

für kl. 200—250 g Salmiakcalcidum in 400—500 g Wasser
» gr. 400—500 » do. » 800—1000 g »

Geschichtliches vom Chlor. Es sind jetzt gerade hundert Jahre verflossen seitdem sich Charles Tennant in Glasgow um ein Patent bewarb zur Benutzung des Chlors zu einer bleichenden Flüssigkeit, indem er Kalk, Strontiane oder Baryte sättigte, die er in Wasser tauchen liess. Um den gewaltigen Fortschritt, der seit jener Zeit gemacht worden ist, recht deutlich zu zeigen, wollen wir einen Auszug aus der Abhandlung geben, in welcher er seine Methode Salzsäuregas herzustellen beschreibt und worin er auch angiebt, wie es sich mit dem Kalk verbindet und die Bleichflüssigkeit bildet. »Man löse in einem Gefässe von 140 Kannen Weinmass 30 Pfund gewöhnlichen Salzes oder anderer Stoffe auf, welches nur den Zweck haben soll, das Wasser spezifisch schwer zu machen, damit es auf diese Weise den Kalk welcher nachher hinzugefügt wird, in gleichmässiger Verteilung aufnehmen kann. Ist dieses Salz gelöst, so füge man 60 Pfund fein gepulvertes Aetzkalk hinzu und in die Retorte des Apparates bringe man 30 Pfund Mangan mit 30 Pfund gewöhnlichem Salz, gemischt hinein. Auf diese Mischung giesse man 30 Ibsr Vitriolöl, das vorher mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Das in der Retorte nach Erhitzen derselben sich bildende Gas wurde dann in da

erste Gefäss geleitet, in welchem es von dem Kalk absorbiert wurde. 15 Monate später erhielt Charles Tennant ein zweites Patent, Chloride von Strontium Baryum und Magnesium erzustellen,hund zwar in ungelöster, trockener oder pulverförmiger Gestalt, und er behauptete, dass ihre Herstellung als Bleichmittel nur geringe Kosten verursache.

Im Laufe dieses Jahrhunderts hat das Salzsäuregas aufgehört mit diesem alten Namen bezeichnet zu werden und dieselbe Substanz unter dem Namen Chlor, wurde erzeugt durch die Einwirkung einer Lösung von Salzsäure auf Magnesiumerze. War das Magnesium einmal zur Herstellung des Chlors gebraucht, so wurde es als ein wertloses Produkt bei Seite geworfen. Inzwischen erfand Walther Weldon einen Prozess, nach welchem die Magnesia regeneriert wurde, so dass es wieder und immer wieder verwendet werden konnte, und frische Magnesiumerze wurden höchstens nur gebraucht, um die geringe Menge Magnesia, welche mit der Zeit durch den Weldonprozess verloren ging zu erneuern. Der Weldonprozess seinerseits ist fast vollständig wieder verdrängt worden durch den Deacon-Hurter-Prozess, in welchem dieselbeReaktion, die beim Weldonprozess die Magnesia bewirkt, die atmosphärische Luft vollzieht. Der Deacon-Hurter-Prozess wird aber jetzt allmählich auch von dem elektrischen Strom verdrängt, welcher das Chlor direkt aus dem Salz frei macht, ohne Salzsäure zu bilden und ohne Zuhilfenahme irgend eines anderen chemischen Reagens.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1896. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 52. Jahrgang. 2. Abteilung, enthaltend: Physik des Aethers. Redigiert von Richard Bernstein. Braunschweig 1897. Druck und Verlag von Fried. Vieweg & Sohn. Preis M. 30.

Der vorliegende 2. Band der »Fortschritte der Physik« enthält die Optik, die Lehre von der Wärme, sowie die Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus. Wie schon aus dieser kurzen Inhaltsangabe hervorgeht, dürfte speziell dieser Band das Interesse unserer Fachgenossen in hohem Masse erregen, umsomehr als im 32. Kapitel, betitelt »Elektrochemie«, eine zusammenfassende Darstellung der wichtigeren Publikationen aus unserem speziellen Gebiete gegeben ist. Von dieser ist nur zu sagen, dass sie sich dem übrigen Inhalt des Werkes würdig anreiht und dass insbesondere die Auswahl der Abhandlungen, über welche referiert wurde, mit grosser Sorgfalt und unter Benutzung einer zahlreichen und ausgedehnten Litteratur getroffen worden ist.

Die »Fortschritte der Physik« sind schon seit Jahren so vorteilhaft bekannt, dass es überflüssig ist, denselben noch besondere Lobesworte zu zollen. Sie stellen eine der wertvollsten Erscheinungen der gesamten physikalischen Literatur vor und der vorliegende neue Band reiht sich seinen Vorgängern in jeder Hinsicht würdig an.

Thompson, Prof. Silvanus G. Elementare Vorlesungen über Elektrizität und Magnetismus. Autorisierte deutsche Uebersetzung auf Grund der neuesten Auflage des Originals von Dr. A. Himstedt. Zweite Auflage. Mit 283 Abbildungen im Text. Tübingen 1897. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. Preis Mk. 7,—.

Das vorliegende Werk, welches schon bei Erscheinen der ersten Auflage eine sehr günstige Aufnahme gefunden hatte und durch leichte Verständlichkeit des Gebotenen sich auszeichnet, hat nun bei seiner Neuauflage mannigfache, den Fortschritten der Wissenschaft entsprechende Verbesserungen und Zusätze erfahren. Die Abschnitte über Selbstinduktion und Influenzmaschinen sind vergrössert, ebenso das Kapitel über den Elektromagnetismus. Das Gleiche gilt von den Abschnitten über die Eigenschaften der Wechselströme und über Elektro-Optik, welch letztere durch die Lehre von den elektrischen Wellen und die Hertz'schen Versuche vervollständigt wurde. Neu sind ferner eine Vorlesung über elektrische Energie und ein Aufsatz über Röntgenstrahlen. Das so vervollkommnete Werk wird sich sicherlich viele Freunde erwerben.

Liebetanz, F. Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung. Mit 177 Abbildungen und 2 Tafeln. Leipzig 1898. Verlag von Oskar Leiner. Ladenpreis M. 8.

Die Litteratur über das Calciumcarbid und das Acetylen ist trotz der kurzen Spanne Zeit, welche seit ihrer ersten fabrikmässigen Darstellung verflossen ist, eine bereits recht ausgedehnte und umfangreiche, und selbst für den Fachmann, der sich speziell mit der technischen Darstellung dieser beiden Produkte befasst, ist es schwer, dieselbe vollständig zu beherrschen und aus der Fülle des Gebotenen das Brauchbare vom Unbrauchbaren zu scheiden. Man muss deshalb dem Verfasser Dank zollen, dass er sich der mühevollen Aufgabe unterzogen hat, die gesamten, für diesen jüngsten Zweig der Technik in Betracht kommenden Fragen nicht nur zusammenzustellen, sondern auch aufs ausführlichste zu erläutern. Wir finden infolgedessen in dem vorliegenden Werke eine ganz ins Detail gehende Darstellung über die in Betracht kommenden elektrischen Öfen, über die Mischungen und die Charakteristiken der Rohmaterialien, über den Betrieb und die Anlage von Werken, ferner über die verschiedensten Acetylengaserzeugungsapparate, über Lampen, Brenner, Installationen, Preisberechnungen über flüssiges Acetylen und Acetylen für motorische Zwecke, über den Einfluss des Acetylens auf die Gesundheit, über seine Explosivität etc. etc. Alle Ausführungen sind durch reichliche Beigaben von Tafeln und Abbildungen verständlicher gemacht. Durch Aufstellung von Kostenanschlägen hat der Verfasser den Wert des Werkes wesentlich erhöht. Eine Einleitung, welche sich mit den historischen Verhältnissen dieses Gebietes befasst, bietet vielerlei Interesse und ist äusserst lesenswert. Wir empfehlen daher das Buch unsern Lesern aufs beste.

Wüllner, Adolf. Lehrbuch der Experimental-Physik. 2. vielfach umgearbeitete und verbesserte Auflage. 3. Band: Die Lehre vom Magnetismus und von der Elektrizität mit einer Einleitung: Grundzüge der Lehre vom Potential. Mit 341 Abbildungen. Leipzig 1897. Verlag von B. G. Teubner. Preis M. 18.

Wir haben bereits beim Erscheinen der ersten beiden Bände auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen (s. diese Zeitschrift I 231 und II 290). Der dritte nunmehr vollendet vorliegende Band schliesst sich seinen beiden Vorgängern in jeder Hinsicht an und wird bei unsern Fachgenossen schon deshalb ganz besonderes Interesse erregen, weil er namentlich die chemisch-physikalische Untersuchung über die elektromotorischen Kräfte, ferner jene über elektrolytische Leitung und ihren Zusammenhang mit Dissociation und Diffusion, ferner die Theorie der Konzentrationsströme und elektromotorischen Kräfte im Elektrolyten enthält. Die Lehre vom Potential, welche in der modernen theoretischen und angewandten Elektrizitätslehre eine so wichtige Rolle spielt, ist in einer Einleitung besonders in ausführlicher and klarer Weise abgehandelt (Seite 1—42), und es wird das Studium speziell dieses Kapitels nicht wenig zum Verständnis der nachfolgenden beitragen. Das Werk selbst zerfällt dann in vier Abschnitte, deren erster vom Magnetismus handelt, während im zweiten die Lehre von der Reibungselektrizität ausführlich dargestellt ist. Der Galvanismus, als der wichtigste Abschnitt, nimmt den grössten Raum ein und ist im 3. Teile behandelt. Dieser Abschnitt ist es besonders, welchen wir allen denjenigen, welche sich mit der Lehre von der galvanischen Elektrizität gründlich vertraut machen wollen, ganz besonders empfehlen. Die Anordnung ist eine so vorzügliche und systematische, dass schon durch diese das Studium wesentlich erleichtert wird. Im vierten Abschnitt endlich sind die Wirkungen der Ströme nach aussen abgehandelt, und in diesem ist wiederum das vierte Kapitel, die Lehre von den elektrischen Schwingungen neu hinzugefügt. Dieses Kapitel ist es, welches die Maxwell'sche Theorie der Fortpflanzung der elektrischen Schwingungen in die elektrischen Medien und deren glänzende Bestätigung durch die Hertz'schen Versuche enthält. Es ist dies zugleich die Ueberleitung zu der elektromagnetischen Lichttheorie.

Das Werk zeichnet sich nicht nur durch eine gründliche und bis ins Detail eingehende Darstellung des behandelten Stoffes aus, sondern es ist, was wir besonders hervorheben möchten, durch die Klarheit der Darstellung und durch die ausserordentlich glücklich gewählte Anordnung des Stoffes eine in jeder Hinsicht wertvolle Bereicherung der Bibliothek jedes Elektrochemikers. Wir möchten deshalb nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit unserer engeren Fachgenossen ganz besonders auf dasselbe zu lenken und es denselben zur Anschaffung zu empfehlen.

Sidersky, D. Les constantes physico-chimiques. Petit in 8° (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Paris. Gunthier-Villars et fils. Gebunden 3 fr.

Dieses Werk ist sowohl ein praktisches Handbuch der physikalischen Chemie als auch zu gleicher Zeit ein Repertorium der hauptsächlichsten physikalischen Konstanten, der in der Technik und Industrie zur Verwendung kommenden Materialien. Es zerfällt in 6 verschiedene Teile, welche von der Dichtigkeit, der physikalischen Zustandsänderung, der Viskosität, Refraktion, von der industriellen Calorimetrie und der Photometrie handeln. Das Buch enthält ferner zahlreiche Beschreibungen der neuesten und besten Methoden zur Bestimmung jener Konstanten, ausserdem Angaben zur Berechnung der Molekulargewichte der organischen Verbindungen, sowie noch manches andere, das den Leser gewiss interessieren dürfte. 58 sorgfältig ausgeführte Illustrationen sind dem Texte einverleibt und erleichtern das Studium in grossem Masse. Wir können daher das Werk, in welchem der Verfasser trotz des praktischen Charakters aber auch die wissenschaftliche Seite nicht vernachlässigt hat, die ja die theoretische Grundlage für jene Untersuchungen bildet, unsern Lesern nur empfehlen.

Trempenau, Wilh. Wie erlangt man ein Patent? Wie werden im Deutschen Reiche Handel und Gewerbe, Künste und Erfindungen geschützt? Wie sichert man sich gegen unlauteren Wettbewerb? Für den praktischen Gebrauch bearbeitetes Hilfsbuch für Kaufleute, Industrielle und Gewerbetreibende jeder Art. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. 8°. 136 S. Preis Mk. 1,60, geb. Mk. 1,90. Leipzig, Gustav Weigel.

Vorliegende, auf Grund der neuen Gesetze bearbeitete Auflage des Trempenau'schen Werkes über den Patent-, Marken- und Musterschutz dürfte sich Handels- und industriellen Kreisen, Fabrikanten, Musterzeichnern, Künstlern und last not least dem unzähligen Heer der Erfinder äusserst nützlich erweisen, indem es denselben mit ausführlichen Ratschlägen über die zweckmässigste Schützung irgend eines Gegenstandes an die Hand geht, damit sie schnell und sicher das beabsichtigte Ziel erreichen. Das handliche Schriftchen enthält ausserdem auch noch das Gesetz gegen den unlauteren Wettbewerb, das bei seiner Wichtigkeit den Geschäftskreisen nicht unwillkommen sein dürfte.

Biscan, Prof. Wilh. Formeln und Tabellen für den praktischen Elektrotechniker. Hilfs- und Notizbuch. Mit Holzschnitten und 4 Tafeln. Dritte vermehrte Auflage. Leipzig. Verlag von Oskar Leiner. Preis Mk. 2,—.

Das Büchlein enthält in alphabetischer Reihenfolge eine Erklärung der für den Elektrotechniker wichtigen technischen Begriffe, ferner mathematische Formeln, Sicherheitsvorschriften, Notizblätter u. s. w. Dasselbe zeichnet sich durch seine handliche Form aus.

Schmehlick. Der Patentschutz im In- und Auslande. Tabellar. Zusammenstellung der wichtigsten Bestimmungen der in- und ausländischen Patentgesetze und der in Betracht kommenden Staatsverträge. Leipzig, Gustav Weigel. Preis 50 Pf., geb. 75 Pf.

Die deutschen elektrischen Strassenbahnen, Klein- und Pferdebahnen, sowie die elektrotechnischen Fabriken, Elektrizitätswerke samt Hilfsgeschäften. Leipzig 1897. A. Schumanns Verlag. Preis Mk. 2,50.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. D. 8142. Verfahren zur Herstellung einer homogenen aktiven Masse für Stromsammlerplatten. — Alexandre Darracq, Paris, 12 Rue Eugène Flachat; Vertr.: Carl Heinrich Knoop, Dresden.

Kl. 40. H. 19 318. Elektrischer Ofen mit feststehenden Elektroden und beweglicher, zur Aufnahme des Erzeugnisses bestimmter Ofensohle. — William Smith Horry, Sault Sainte Marie, V. St. A.; Vertr.: Richard Lüders, Görlitz.

Kl. 40. R. 11 313. Geschlossener elektrischer Schmelzofen mit einseitiger Schüttung. — Dr. Walter Rathenau, Bitterfeld.

Kl. 40. S. 10 861. Elektrischer Ofen. — Société des Carbures Métalliques, Paris; Vertr.: Carl Heinrich Knoop, Dresden.

Kl. 21. S. 11 015. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. — Otto Siedentopf, Berlin W., Leipzigerstr. 131.

Ertellungen.

Kl. 21. 97 545. Schaltungsweise für Stromsammler mit zwei ungleichen Batterietheilen. — C. Wilh. Kayser & Co., Berlin NW., Kaiserin Augusta-Allee 26.

Kl. 21. 97 712. Elektrodenträger für tragbare galvanische Batterien mit elektrischer Lampe. — H. C. Hubbell u. Th. F. Boland, Elmira. New-York; Vertr.: Franz Dickmann, Berlin C., Seydelstr. 5.

Kl. 21. 97 713. Galvanisches Element. — Industriewerke Kaiserslautern, G. m. b. H., Kaiserslautern.

Kl. 21. 97 821. Formierung von Sammlerelektroden. Ch. Pollak, Frankfurt a. M., Mainzer Landstrasse 253.

Kl. 40. 97 579. Elektrische Ofen-Anlage. — F. J. Bergmann, Neheim a. d. R.

Kl. 40. 97 608. Elektrisches Schmelzverfahren. — F. J. Patten, New-York; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin NW., Luisenstr. 25.

Kl. 48. 97 580. Verfahren zum Ueberziehen von Aluminium mit anderen Metallen. — E. Quintaine, C. Lepsch u. G. Weif, Paris; Vertr.: Oskar Danziger, Berlin, Unter den Linden 59.

Kl. 48. 97 944. Vorrichtung zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände. — Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 90 702. Zellenkasten mit muldenförmigem Ambroinboden. Gesellschaft für elektrische Unternehmungen, Berlin. — G. 4888.

Kl. 21. 90 703. Zellenkästen mit Linoleum-Auskleidung. Gesellschaft für elektrische Unternehmungen, Berlin. — G. 4889.

Kl. 21. 90 864. Sammler Elektrode mit innerem Hohlraum. August Lohmann, Chemnitz, Annabergerstr. 81 9. 2. 98. — L. 5010.

Kl. 21. 91 203. Mit zwei Zinkpolen versehenes Braunsteinelement, welches durch Gummiringe und einen Deckel vollständig abgeschlossen ist. Karl Fleig, Villingen. — F. 4383.

Kl. 21. 91 518. Gitter für Accumulatorenplatten, mit in der Mitte liegenden viereckigen Kernstäben und an deren Zwischenräumen von aussen sich gegenüberstehenden dreieckigen Stäben. Paul Gerhardt, Berlin, Waldemarstr. 3. — G. 4925.

Kl. 21. 91 579. Galvanisches Element aus Metallresp. Kohlenplatten mit dazwischen liegendem, von Erregerflüssigkeit durchtränktem Stoffstreifen und wasserdichter Umhüllung. A. Ittenbach & Cie., Bonn. — J. 1999.

Kl. 21. 91 519. Masseträger für Akkumulatorenplatten mit geflechtartig liegenden Hohlräumen. Paul Gerhardt, Berlin, Waldemarstr. 3. — G. 4926.

Kl. 21. 91 624. Verschlossenes galvanisches Element mit Oeffnungen zum Eingiessen der Flüssigkeit. Karl König, Berlin, Oranienburgerstr. 5. — K. 8138.

Kl. 21. 91 928. Plattenförmiger Masseträger für Stromsammler aus zwei neben einander liegenden Gittern, deren Kreuzungsstellen gegen einander versetzt sind. Reinhold Knöschke, Leipzig, Elisenstrasse 6. — K. 8232.

Kl. 21. 91 875. Akkumulatorenplatte mit beiderseitig versetzten Rippen. Wilhelm Majert, Akkumulatorenfabrik, Berlin. — M. 6342.

Oesterreich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21. Galvanisches Element. — Karl König.

Kl. 21. Elektrode für elektrische Akkumulatoren. — Paul Schuchart.

Kl. 21. Neuerungen an Akkumulatoren. — Alexis Werner.

Kl. 21. Neuerungen an elektrischen Oefen. — Gustav Henri Gin.

Kl. 21. Verfahren und Einrichtung, um Materialien in geschlossenen Kammern elektrisch zu erhitzen. — Eletrik Reduktion Co Limited.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 4. 1. Juli 1898.

RAFFINIEREN DES BLEIES AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE

von *Cowper-Coles.*

Das aus den Erzen hüttenmännisch gewonnene Blei, auch Werkblei genannt, muss erst, ehe es als das bekannte Weichblei in den Handel kommt, einem Raffinirungsprozess unterworfen werden. Das Werkblei erhält man entweder durch Röstarbeit, Röstreaktions-, Röstreduktionsprozess oder durch Niederschlagsarbeit. Das Raffinieren besteht in einem Schmelz- und Oxydationsverfahren, oder es erfolgt auf elektrolytischem Wege. Das Blei ist niemals rein, wenn es durch Schmelzen gewonnen wird, sondern ist fast stets mit den anderen Metallen, welche in dem verarbeiteten Erze vorhanden sind, verbunden. Abgesehen davon, dass die werthvollen Eigenschaften des Bleies durch die Beimischungen beeinträchtigt werden, empfiehlt es sich auch aus ökonomischen Gründen die edlen Metalle, wie z. B. Silber, für sich auszuscheiden.

Eine der ersten Methoden zum Raffinieren des Bleies auf elektrolytischem Wege, welche praktische Verwertbarkeit besass, war diejenige von Keilh. Bei diesem Prozess wird das Roh- oder Werkblei bei möglichst niedriger Temperatur in eisernen Kesseln geschmolzen, aus denen es abgezapft wird, um in geeignete Formen gegossen zu werden. Die auf solche Weise hergestellten Anoden befestigt man mittels Klammern an Metallstäben und bringt sie in dicht anschliessende Beutel aus grobem Musselin. Die Gefässe sind aus Holz oder Eisen angefertigt. Die Kathoden bestehen aus dünnen Metallplatten, welche in gleicher Weise wie die Anoden mit Metallstäben versehen werden. Der Elektrolyt enthält Bleisulfat, welches in einer wässrigen Lösung von essigsaurem Natron aufgelöst ist. Die Mischung, welche aus 679 g essigsaurem Natron, 79 g Schwefelsäure und 4,5 l Wasser zusammengesetzt ist, wird auf eine Temperatur von 38° C. erwärmt. Die Schwefelsäure greift zuerst die Metalle der Anode, Blei, Zink und Eisen an, und das essigsaure Natron löst dieselben auf. Zink und Eisen, welche weniger leicht zu Metall reduziert werden, bleiben zunächst in Lösung, schlagen sich aber, wenn sie in grösseren Mengen in der Flüssigkeit sich angesammelt haben, auf der Kathode als Oxyde nieder. Die zur Verwendung kommende Stromdichte beträgt 1,86 Ampère auf den □ Fuss (engl.) = 20 Ampère auf den M^2. Das auf der Kathode niedergeschlagene Blei, welches krystallinisch ist, fällt ununterbrochen von den Platten ab, es ist daher ein Raum in der Zelle vorgesehen, wo es sich ablagern kann. Sind die Anoden aufgezehrt, so werden die Beutel entfernt und nach einem Wasserreservoir gebracht, woselbst man die noch übrig gebliebene Masse von den Platten abwäscht und nach den Schmelzkesseln zurückbringt, um sie von Neuem zu verarbeiten. Den im Wasser suspendirten Schlamm lässt man sich absetzen, worauf man das erstere abzieht und den Schlamm filtrit. Dieser enthält in der Regel Antimon, Arsen, Silber, Kupfer, Gold und Eisen.

Ein anderes Verfahren, welches ebenfalls für die Praxis bestimmt ist, ist das von Tommasi. Hier enthält der Elektrolyt

doppelt essigsaures Blei und Kali (oder Natron); die Anoden bestehen aus silberhaltigem Werkblei. Die letzteren werden zu zweien mit einer aus Kupfer- oder Aluminiumlegierung hergestellten Kathode, welche die Form einer Scheibe besitzt, angeordnet. Diese Scheiben, welche mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 Umdrehungen in der Minute rotieren, haben einen Durchmesser von 3 m, eine Dicke von 18,9 mm und tauchen zur Hälfte in die Flüssigkeit ein. Am oberen Theile der Kathode sind Bürsten angebracht, welche dazu dienen, die kleinen schwammförmigen Bleikrystalle, welche sich während des elektrolytischen Prozesses bilden und auf der Scheibe niederschlagen, abzusondern. Dieselben fallen, wenn sie von der Kathode losgelöst sind, in Rinnen, welche sie auf ein Drahtsieb führen, wo man die Flüssigkeit abtropfen lässt und den Rückstand auswäscht. Das Waschwasser wird durch Verdampfung wieder auf 20 Baumé (spez. Gew. 1,256) konzentrirt und lässt sich dann von Neuem verwenden. Das gewonnene Blei wird ausgepresst, mit 2 oder 3% Holzkohle gemischt und geschmolzen. Das Silber wird zusammen mit dem grössten Teil des Arsens und Antimons an der Anode ausgeschieden und in Gefässen gesammelt, um mit salpetersaurem Natron unter Zusatz einer geringen Quantität Borax geschmolzen zu werden, wodurch Arsen und Antimon vom Silber getrennt werden. Die Kosten des Verfahren werden von Tommasi bei Benutzung von Dampfkraft auf 8 bis 10 Frcs. pro Tonne geschätzt.

Bei Verwendung von Bleiacetat als Elektrolyt soll der Widerstand sich verringern, was wohl auf das Vorhandensein eines Niederschlages von Bleisuperoxyd aus der Anode zurückzuführen sein dürfte. Das Bleisuperoxyd wirkt aber auf die organische Substanz ungünstig ein, indem es dieselbe unter allen Umständen, wenn auch langsam, oxydirt. Das Produkt der Oxydation von Essigsäure besteht aus Kohlensäure und Wasser, welche Zersetzung aber von Bedeutung ist, da die Essigsäure von Zeit zu Zeit erneuert werden muss und auf diese Weise eine theure elektrolytische Flüssigkeit bildet. Das auf der Anode befindliche Bleisuperoxyd wird durch einen Teil der organischen Säure in Bleioxyd umgewandelt, welches sich in der Säure löst und schliesslich an der Kathode zu metallischem Blei reduziert wird. Die im Rohmetall vorhandenen Beimengungen, sowie die auf der Oberflache der Anoden sich niederschlagenden Oxyde sind in der Regel schlechte Elektrizitätsleiter und bilden, falls sie nicht von den Anoden entfernt werden, einen isolierenden Ueberzug über einen grossen Teil der Oberfläche. Die natürliche Folge ist, dass der Strom hauptsächlich durch jene Teile der Platte, welche frei von den Oxyden sind, fliesst; die Stromdichte erhöht sich daher an diesen Stellen in hohem Grade, und schliesslich ist die Anode von Löchern durchsetzt. Wird flüssige Kohlensäure nach und nach mit Schwefelsäure gemischt und eine Zeit lang bei einer Temperatur von 50 bis 100° C. digeriert, so bildet sich Kresolschwefelsäure, welche in Wasser löslich ist und die Eigenschaft besitzt, mit Blei lösliche Salze zu bilden.

Maxwell Lyte hat vorgeschlagen, das Blei in Chlorid zu verwandeln und dieses im geschmolzenen Zustande einem elektrolytischen Verfahren zu unterwerfen. Das Werkblei wird zu diesem Zwecke geschmolzen und mittels eines Gebläses im Konverter oxydiert. Das Oxyd rührt man dann mit Salzsäure in irdenen Gefässen so lange um, bis es sich in Chlorid verwandelt hat. Jede beliebige Silberverbindung, welche im Blei vorhanden war, ist jetzt ausschliesslich in Form von Chlorid vorhanden, aus welchem das Silber durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure ausgeschieden wird.

NEUERE UNTERSUCHUNGEN AM ELEKTRISCHEN LICHTBOGEN.

In seinem Werke »Der elektrische Ofen« weist Moissan darauf hin, dass die durch den elektrischen Lichtbogen zu stande kommenden Erscheinungen nicht elektrolytischer Natur seien, sondern auf der Hitzewirkung des Lichtbogens beruhen. Um über diesen Punkt keinen Zweifel zu lassen, ordnete er die Versuche so an, dass lediglich die thermische Wirkung des Lichtbogens zur Geltung gelangen konnte. Andere

Forscher sind gegenteiliger Ansicht und schliessen aus ihren Versuchen auf elektrolytische Vorgänge mit feurig-flüssigem Elektrolyten.

Bei der Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Elektrochemie dürften die Versuche A. Blondel's über die Natur des elektrischen Lichtbogens von Interesse sein, aus denen hervorgeht, dass eine elektromotorische Gegenkraft, die mit der Klemmenspannung in Vergleich gezogen werden könnte, am Lichtbogen nicht existiert und dass demnach der Lichtbogen lediglich als Widerstand, nicht als elektrolytisches Phänomen zu betrachten sei. Diese Untersuchungen haben bei der Entscheidung der Frage, ob bei den sogen. elektrolytischen Prozessen mit feurigflüssigem Elektrolyten im Lichtbogen auch eine Elektrolyse stattfindet, sicherlich mitzusprechen, weshalb dieselben nachfolgend eine eingehendere Darstellung finden mögen, ebenso wie die Untersuchungen einiger anderer Forscher.

Bereits im Jahre 1893[1]) hatte A. Blondel eine ganze Reihe von Gründen namhaft gemacht, aus denen hervorgeht, dass im elektrischen Lichtbogen nicht eine elektromotorische Kraft von der Natur der gewöhnlichen elektromotorischen Kraft wirksam ist, die von derselben Grössenordnung sein soll, wie die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Kohlen. Diese Untersuchungen ergänzt Blondel neuerdings (L'Eclairage Electrique T. XII No. 35) durch Mitteilungen über eine sinnreiche, von ihm ausgearbeitete Experimental-Methode.

Diese Methode besteht darin, den Stromkreis eines von einem konstanten Strom gespeisten Lichtbogens in sehr rasch auf einander folgenden Intervallen und auf einen sehr kurzen Augenblick zu unterbrechen und während jeder Unterbrechung die beiden Kohlen mit einem Galvanometer zu verbinden. Dieser Vorgang wird durch einen rotierenden, von einem Elektromotor mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Kommutator T, Fig. 29, bewirkt. Der Kommutator besteht aus einem Ebonitcylinder, in den ausgeschnittene Kupferstreifen b und b^1 eingelegt sind. Die Ausschnitte der Lamelle b sind breiter als die von b^1, und zwar greift in jeden Ausschnitt von b ein schmaler Zahn a als Fortsatz der Lamelle b^1 ein, und ausserdem sind in diesem Ausschnitt zwei isolierte Plättchen $a\ a$ untergebracht. Auf diesem Kommutator, dessen Metallteile sorgfältig von einander isoliert sind, schleifen drei Bursten M, N, P.

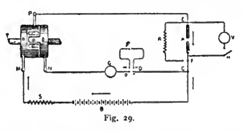


Fig. 29.

Die Bogenlampe wird von der Batterie B, von 70 Volt, gespeist. Der Strom passiert einen (induktionsfreien) Widerstand S, den Kommutator unter Vermittlung der Bürsten M und P und der Lamelle b, die Lampe EF und den Ausschalter C. Bei jeder Umdrehung des Kommutators wird der Strom während $^1/_{100}$ Sekunde unterbrochen. Diese kurze Unterbrechung übt nicht den geringsten merkbaren Einfluss auf die Stetigkeit des Lichtbogens aus.

Bei jeder Umdrehung, wenn die Bürste P auf der Zunge a aufliegt, wird der Lichtbogen über das Galvanometer G während $^1/_{600}$ Sekunde kurz geschlossen. Während dieser kurzen Zeit kann eine Abkühlung des Lichtbogens nicht stattfinden. Wenn also im elektrischen Lichtbogen eine elektromotorische Kraft vorhanden wäre, müsste sie sich durch Ablenkung des Galvanometers bemerkbar machen. Eine bei $q\ r$ eingeschaltete Hilfsbatterie p, deren Stromrichtung gewechselt werden kann, gestattet, die elektromotorische Kraft zu bestimmen.

Andrerseits vergleicht man bei gleicher Stromstärke und Spannung den Lichtbogen mit einem Widerstande, indem man durch Umschalten des Ausschalters C an Stelle der Bogenlampe den Widerstand R einschaltet.

Die folgende Tabelle giebt einige Daten der erhaltenen Resultate, die Ablenkungen sind in Millimetern der Skala vom Nullpunkte aus gerechnet.

[1]) La Lumière Electrique I. p. 612.

Experiment No.	Lichtbogen					Ersatzwiderstand				
	Funktionsbedingungen des Lichtbogens.		Ablenkungen des Galvanometers			Beding., denen m. d. Ersatzwiderstand unterwarf		Ablenkungen des Galvanometers		
	Amp.	Volt a. d. Klemmen	Bogen allein	Bogen mit Batterie p +	Bogen mit Batterie p —	Amp.	Volt	Widerstand allein	Widerstand m. Batterie p +	Widerstand m. Batterie p —
1	5	35	7	70	−78	5	34,5	0	71,5	−75
2	8	28	1	75	−72	8	27,7	−9,5	66	−83
3	10	18	0	75	−73	10	18	−4	73	−78
4	8	18	−3,5	73	−75	8	28	−8	67	−82
5	11	4	1,3	80	−73	11	4	0,5	76	−73
6	7	20	1	73	−73	7	20	1	76	−74
7	7,5	20	2	71	−74	7,5	20	−3	71	−75
8	8	18	−5	70	−78	8	17,7	−6	68	−79
9	8	19	−1	72,5	−77	8,25	17,5	1,2	75,5	−73
10	6	29	2,5	77	−75	6	29	2,5	77	−74

Man sieht, dass die von der Batterie p mit nur 2,5 Volt E. K. erzeugten Ablenkungen ungleich grösser sind, als die vom Lichtbogen allein erzeugten Ablenkungen. Diese letzteren, ebenso wie die Differenzen zwischen den beiden Ablenkungen, die von derselben Ordnung sind, folgen keinem systematischen Gesetz und fallen innerhalb der Fehlergrenze. Diese Fehler sind nicht so auffällig gross, wenn man bedenkt, dass es sich um plötzliche Unterbrechung sehr starker Ströme handelt. Selbst wenn man aber annimmt, dass die Ablenkungen anderen Ursachen als Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, erreichen sie im Maximum kaum 5 Teilstriche, während die Batterie im Mittel eine Ablenkung von 75 Teilstrichen ergab. Die elektromotorische Kraft des Lichtbogens kann also

$$\frac{5}{75} \times 2,25 = 0,15 \text{ Volt}$$

nicht übersteigen.

Dieser Wert ist aber sehr weit von den 20 bis 30 Volt entfernt, die man gemeiniglich der elektromotorischen Kraft des Lichtbogens zuschreibt.

Blondel nimmt hiernach an, dass sich der elektrische Lichtbogen wesentlich wie ein Widerstand verhält und keine elektromotorische Gegenkraft repräsentiert, die mit der Klemmenspannung vergleichbar wäre. Der elektrische Lichtbogen wäre demnach nicht als ein elektrisches Phänomen aufzufassen. Mit den Resultaten der Versuche Blondels stimmen diejenigen Lechers überein.

Derselbe schaltete in den Stromkreis einer Nebenschluss-Dynamomaschine ausser den Kohlen ein Galvanometer ein, das infolge einer einseitigen Hemmung keinen Ausschlag im Sinne des Hauptstromes gab. Schloss er die Maschine kurz, so wurde dieselbe natürlich sofort stromlos und der Bogen erlosch fast momentan. Wäre nun der Lichtbogen der Sitz einer gegenelektromotorischen Kraft, so hätte das Galvanometer abgelenkt werden müssen; das trat aber nicht ein.

In einem gewissen Gegensatz zu den Resultaten der Blondel'schen Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen stehen die Ergebnisse der im American Journal of Science and Phil. Mag., Sept. 1897, veröffentlichten Untersuchungen Trowbridge's über denselben Gegenstand.

Bei seinen Untersuchungen geht Trowbridge von den Entladungserscheinungen einer starken Batterie aus. Die Entladung einer grossen Zahl von Akkumulatoren-Elementen ist charakterisiert durch eine zischende Flamme, die bei einer raschen Entfernung der Elektroden von einander leicht auf mehrere Fuss Länge gebracht werden kann. Die Entladung hat einen durchaus oscillatorischen Charakter, auf eine Hauptentladung folgen noch fünf oder sechs deutlich unterscheidbare Entladungen. Die diesbezüglichen Versuche waren mit einer Batterie von 2500 Elementen angestellt worden. Trowbridge meint, dass jedes Element als ein Kondensator aufgefasst werden könne, dessen Belegungen durch einen Widerstand gleich dem elektrolytischen Widerstande des Elementes kurz geschlossen sind.

Nach Trowbridge ist nun der Volta-Bogen eine analoge Art der eben geschilderten Flammenentladung. Er bestimmte seinen Widerstand nach der Dämpfungsmethode. Gespeist wurde der Lichtbogen

mit dem Strom von 80 Elementen und Kondensatorentladungen, die durch einen Transformator erzeugt wurden. Der scheinbare Widerstand des Volta-Bogens wurde so zu 0,8 Ohm ermittelt. Ein Lichtbogen von $^1/_4$ Zoll Länge hatte merklich den gleichen Widerstand wie ein solcher von $^1/_2$ Zoll. Der Vorgang im Volta-Bogen kann in folgender Weise beschrieben werden: Einer Unterbrechungs-Entladung folgt eine Flammen-Entladung und bildet gewissermassen den Hauptfunken. Eine variable Potentialdifferenz ist zur Aufrechterhaltung der Unterbrechungs-Entladung notwendig, und diese Potentialdifferenz wird durch einen merkbaren Wechsel des Widerstandes evident. Was als ein Widerstand beim Volta-Bogen und bei den Modifikationen dieses Lichtbogens als Entladungen eines Hochspannungs-Transformators aufgefasst wird, die mächtigen Funken, die blitzartigen Entladungen, ist eine Polarisation, die eine variable Potentialdifferenz an den Elektroden hervorbringt.

Ueber weitere Forschungen betreffend die Natur des elektrischen Lichtbogens bringt die »Elektrot. Rundschau« eine interessante Zusammenstellung, der wir folgendes entnehmen:

Die zur Herstellung eines elektrischen Lichtbogens erforderliche Spannungsdifferenz der beiden Elektroden zerfällt in 2 Teile; einen grösseren, der von der Länge des Lichtbogens unabhängig ist, und einen kleineren, der proportional mit dieser Länge wächst. Sie wechselt hauptsächlich mit der Natur der Elektroden, weniger mit der Natur und dem Druck des umgebenden Gases. Bei Kohlenstiften, die praktisch allein als Material für die Elektroden verwandt werden, beträgt die aufzuwendende Spannung 30—50 Volt; sie nimmt nach Casselmann erheblich ab, wenn man die Kohlen mit flüchtigen Substanzen tränkt. Wie der von der Lichtbogenlänge unabhängige Teil der Spannung zu erklären ist, darüber gehen die Ansichten weit auseinander. Nach der einen Annahme ist der Lichtbogen der Sitz einer thermoelektrischen Kraft, deren Richtung der des Hauptstromes entgegengesetzt ist. Nach einer anderen Ansicht ruft der Strom ähnlich wie beim Durchgange durch eine elektrolytische Zelle eine der Polarisation verwandte elektromotorische Gegenkraft hervor und nach einer dritten Erklärung erfordert der Uebergang der Elektrizität von der Kohle zur Luft und die dabei erfolgende Zerstäubung der Elektroden Arbeit, die in einem Verbrauch von elektrischer Spannung ihr Aequivalent findet.

Wild schloss seine Untersuchungen an die Thatsache an, dass die positive Kohle viel stärker und auf eine grössere Strecke hin glüht und deshalb jedenfalls eine viel höhere Temperatur hat als die negative; er erklärte dies durch einen dem Hauptstrom entgegengesetzten, von der Kathode zur Anode fliessenden Strom, der durch den Peltier-Effekt die Kontaktstelle zwischen Kathode und Luft abkühle, die zwischen Luft und Anode erwärme. Wenn er unmittelbar nach Unterbrechung des Hauptstromes einen Stromkreis aus den Kohlen und einem Galvanometer bildete, so erhielt er einen starken Ausschlag, den er auf diesen Gegenstrom zurückführte; seine Voraussetzung zwang ihn zu der Annahme, dass die thermoelektrische Kraft zwischen Kohle und Gas etwa 100 mal so gross sei, wie die zwischen Neusilber und Kupfer.

Edlund nahm an, dass der Lichtbogen der Sitz einer elektromotorischen Gegenkraft sei. Um sie nachzuweisen, brachte er ähnlich wie Wild an den Kohlen eine Nebenschliessung an, in welche er ein Galvanometer einschaltete, und schloss diesen Strom durch eine Wippe, durch deren Umlegung er kurz vorher den Hauptstrom unterbrochen hatte. Er erhielt am Galvanometer einen Ausschlag, der auf eine noch vorhandene Gegenkraft von 18—27 Volt schliessen liess. Erhitze er mittels eines Bunse'schen Gasbrenners die negative Kohle, so wurde der Ausschlag stärker, obwohl die Temperaturdifferenz der Kohlen geringer wurde; er schloss daraus, dass die Gegenkraft der Hauptsache nach nicht thermoelektrischen Ursprungs sein konnte.

Dass man es unter Umständen beim Lichtbogen wirklich mit Polarisationsvorgängen zu thun hat, zeigen die jüngsten Versuche von Wilson und Fitzgerald. Sie untersuchten das Verhalten des Kohlenbogens in einer Wasserstoff-Atmosphäre, die Kohlenwasserstoffe beigemengt enthielt, und fanden eine Ablagerung von graphitischer Kohle an der positiven Kohlenspitze, an der negativen dagegen keine Spur davon. Es lässt sich daraus auf eine Elektrolyse der Kohlenwasserstoffe schliessen.

Stenger prüfte die Empfindlichkeit dieser Methode dadurch, dass er 4—5 Akkumulatoren in den Stromkreis einschloss, die durch den Hauptstrom geladen wurden; durch Kurzschluss der Maschine erhielt er dann am Galvanometer einen Ausschlag, da

der erlöschende Lichtbogen die Elektrizität noch leitete. Arons musste eine Batterie von 18 Volt einschalten, um einen Ausschlag am Galvanometer zu erhalten. Herzfeld wiederholte diesen Versuch in neuester Zeit[1]) und konnte mit dieser Spannung einen Rückstrom nicht nachweisen. Jedenfalls hängt nach Herzfeld der Zustand des Lichtbogens unmittelbar nach dem Erlöschen wesentlich von der Zerstäubbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Kohlen ab.

V. v. Lang und Arons haben auf indirektem Wege versucht, den wahren Widerstand und die Polarisation im Lichtbogen von einander zu trennen, und fanden nach verschiedenen Methoden für die Gegenkraft den Wert 39—40 Volt; aber auch ihren Resultaten hat Stenger berechtigte Zweifel entgegengestellt. Herzfeld hat die erwähnten Versuche von Wild und Edlund wiederholt und fand nach einer Methode die Spannungsdifferenz der Kohlen nach Unterbrechung des Lichtbogens zu 2 Volt oder noch kleiner; nach einer zweiten Methode konnte er einen Galvanometerausschlag nicht beobachten.

Aus mehreren anderen Versuchen Herzfeld geht hervor, dass die an der positiven Kohle auftretende grössere Wärmeentwicklung keine Peltier'sche Erscheinung ist und nur sekundär zur Erklärung des für den Lichtbogen erforderlichen Spannungsgefälles heranzuziehen ist. Herzfeld schliesst aus den beobachteten Erscheinungen, dass an der Grenze von Luft und positiver Kohle eine Substanz von grossem Widerstande angesammelt wird, welche in ähnlicher Weise durch Joule'sche Wärme erhitzt wird, wie die dünne Wasserstoffschicht bei dem elektrischen Kalischweissverfahren. Unter dem Einfluss dieser stark erhitzten Substanz verdampft die positive Kohle, um sich sofort an kälteren Stellen des Lichtbogens zu flüssigen und festen Tropfen zu kondensieren. Aus diesen Kohlendämpfen würden sich die feinen Härchen am Rande des Kraters der positiven Kohle in ähnlicher Weise bilden, wie der Rauhfrost aus dem Wasserdampf der Atmosphäre, oder der Eisüberzug der Gräser in der Nähe eines Wasserfalles. Dem gegenüber muss bemerkt werden, dass Wilson und Fitzgerald auf Grund theoretischer Ueberlegungen die Ansicht ausgesprochen haben, dass die Temperatur des Lichtbogens noch lange nicht ausreicht, um die Kohle in den gasförmigen Zustand überzuführen.

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.*

(Fortsetzung).

Das allgemeine Schema der Elektrolyse von organischen Elektrolyten der zweiten Gruppe ist das folgende:

$$\underbrace{R_0 \equiv N{-}H \diagdown Cl}_{\text{Salz der Aminbase}} = \underbrace{R \equiv N + H}_{\text{neg. Pol.}} + \underbrace{Cl}_{\text{pos. Pol}}$$

wenn R_0 die organischen Radikale vorstellt, die mit dem Stickstoff verbunden sind. Es entsteht also am negativen Pol das freie Amin neben Wasserstoff, während der Säurerest an den positiven Pol wandert und dort die ihm zukommende Reaktion eingeht. Er oder seine Zersetzungsprodukte können aber auch noch auf das in Lösung befindliche organische Aminsalz einwirken unter Bildung von Oxydations-, Substitutions- etc. Produkten.

Bis jetzt sind nur Alkaloide zu diesen Untersuchungen herangezogen worden.

Lassaigne und Feneuille haben bei der Elektrolyse von Delphininsalzen in wässriger Lösung Delphinin am negativen Pol erhalten. Morphium konnte aus einem Brei von Opium durch die Elektrolyse gewonnen werden.

Umfangreichere Untersuchungen hat Bourgoin (Bull. soc. chem. 12. 438) angestellt. Seine Resultate sind die folgenden: Das neutrale Sulfat des Atropins lieferte am negativen Pol Krystalle von reinem Atropin, am positiven Pol Sauerstoff, dem sich nach und nach Kohlendioxyd und Kohlenoxyd beimengte, während die Lösung sich gelb färbte. Das saure Sulfat ergab am positiven Pol dieselben Gase, die gelbe Flüssigkeit roch nach Bittermandelöl, während

[1]) Wiedem. Ann. B. 62. S. 437.

am negativen Pol ammoniakalische Produkte erzeugt wurden.

Neutrales Brucinsulfat gab am positiven Pol eine rote Färbung (ähnlich der, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin entsteht). Gasentwicklung trat nicht auf, am negativen Pol entstand Wasserstoff. Das saure Sulfat wird ebenfalls am positiven Pol rot gefärbt, es entweicht Kohlendioxyd und Kohlenoxyd neben Sauerstoff, nach längerer Elektrolyse wird die rote Färbung in Gelb umgewandelt. Am negativen Pol scheiden sich Krystalle von einem sauren Brucinsulfat aus.

Strychnin in der Form des neutralen Sulfates ergiebt am negativen Pol Wasserstoff und Strychnin, am positiven Pol eine schwache Gelbfärbung und Entwicklung von Sauerstoff. Das saure Salz des Strychnins lieferte bei der Elektrolyse am negativen Pol gleichfalls Strychninkrystalle, am positiven Pol trat Färbung und Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff ein.

Codeïnsulfat scheidet bei der Elektrolyse an der Kathode Codeïn ab, an der Anode entsteht eine gelbe bis orangerote Lösung. Beim sauren Sulfat tritt am positiven Pol noch stärkere Oxydation ein, wobei Kohlendioxyd und Kohlenoxyd neben Sauerstoff entstehen. Chininsulfat wird schwer zersetzt, das saure Sulfat liefert an der Anode eine dunkelrote Lösung und Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Nachdem wir so die experimentellen Thatsachen der reinen Elektrolyse kennen gelernt haben, müssen wir noch kurz die hauptsächlichsten Theorien besprechen, welche besonders über den Vorgang der Elektrolyse von Karbonsäuren und ihrer Salze von den einzelnen Forschern angestellt worden sind.

Die zu damaliger Zeit einfachste Ansicht über die Elektrolyse organischer Säuren hat Kolbe geäussert. Nach ihm kommt der Säurerest am positiven Pol zur Abscheidung, zersetzt dort das Lösungswasser unter Zurückbildung der Säure und Bildung von Sauerstoff. Letzterer oxydiert dann sofort die entstandene Säure hauptsächlich zu Wasser, Kohlensäure und das freie organische Radikal. Also bei der Essigsäure

$$2\,CH_3COO + H_2O = 2\,CH_3COOH + O =$$
$$2\,CH_3 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über zweibasische Säuren hat Kekulé (Ann. chem. pharm. 131. 79) über den Elektrolysenverlauf sich etwa in folgender Weise ausgesprochen.

Wie bei den anorganischen Salzen muss der Strom auch bei den Salzen organischer Säuren in der Weise wirken, dass das Metall an den negativen Pol geführt wird, woselbst es, in Freiheit gesetzt, mit dem Lösungswasser unter Bildung der Base Wasserstoff entwickelt, sofern es das Wasser zersetzen kann. Der Rest des organischen Salzes dagegen wird an den positiven Pol geführt, gelangt dort zur Entladung und kann nun verschiedene Reaktionen eingehen. Entweder er zerfällt direkt in einfachere Bestandteile, oder er reagiert mit Wasser, wobei die Säure regeneriert wird und Sauerstoff entsteht. Die Zersetzung der organischen Säure lässt sich dann immer durch diesen Sauerstoff hervorgerufen denken, und die Produkte dieser Zersetzung werden daher durch die Menge des gebildeten Sauerstoffs vorausgesagt werden können.

Der am positiven Pol verwendbar werdende Sauerstoff muss dem Wasserstoff äquivalent sein, der am negativen Pol in Freiheit gesetzt wird, er ist also auch äquivalent der Menge vorhandenen Metalls und damit direkt durch die Basicität der Säure angezeigt. Da ferner ein Molekül Wasser die zur Oxydation von zwei Aequivalenten Metall nötige Menge Sauerstoff liefern kann, so folgt daraus, dass bei zweibasischen Säuren die Reaktion mit einem Molekül Wasser stattfinden kann, dass dagegen bei einbasischen Säuren zwei Moleküle mit einem Molekül Wasser in Wirkung treten müssen. Da nun endlich das Radikal Carbonyl bei vielen Oxydationen als Kohlensäure austritt, so kann man annehmen, dass dies auch bei elektrolytischen Oxydationen der Fall ist und man kann auf Grund dieser Betrachtungen folgende Formeln aufstellen, worin n die Basicität der Säure bezeichnet.

$$C_{m+n}\,H_o\,M_n\,O_{p+n} + \frac{n}{2}\,H_2O = C_m\,H_o\,O_{p-n}$$
$$+ n\,CO_2 + \frac{n}{2}\,M_2O + \frac{n}{2}\,H_2$$

Diese Formel gilt direkt für zweibasische resp. paarbasische Säuren, die Glieder müssen jedoch mit 2 multipliziert werden, wenn die Säure ein- resp. unpaarbasisch ist.

$$2\,C_{m+n}\,H_o\,M_n\,O_{p+n} + n\,H_2O = 2\,C_m\,H_o\,O_{p+n}$$
$$2\,n\,C_{o_2} + n\,M_2O + n\,H_2.$$

Daraus folgt z. B. dass alle Säuren, deren Basicität eben so gross ist als ihre Atomigkeit, bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe liefern müssen.

Zweiatomigzweibasische Säuren	Einatomigeinbasische Säuren	
$C_n\,H_{2n}$	$C_n\,H_{2n+1}$	$C_n\,H_{2n+1}$
$(CO)_2\,O_2$	COO	COO
M_2	M	M

Selbstverständlich drücken diese Formeln nur dann die Zersetzungsweise aus, wenn diese in voller Reinheit verläuft. Die Oxydation kann mehr oder weniger weit gehen, je nachdem die gebildeten Gruppen mehr oder weniger zersetzlich sind, so dass also auch sekundäre Zersetzungsprodukte entstehen können.

Im Wesentlichen damit übereinstimmend, in den Schlussfolgerungen aber weit über die Thatsachen hinausschiessend, ist die Theorie, die Bourgoin, Jahresb. f. Ch. 1867. 381, auf Grund seiner Versuche über die Zerlegung organischer Säuren durch den Strom sich zurechtgelegt hatte. Sie lautet folgendermassen: Das Wasser ist kein Elektrolyt, es fungiert bei der Elektrolyse nur als Lösungsmittel, oder indem es sich mit Atomgruppen vereinigt. Der elektrische Strom wirkt in gleicher Weise auf unorganische und organische Salze. Der am positiven Pol sich abscheidende Säurerest zerfällt in Säureanhydrid und Sauerstoff. Die Menge der abgeschiedenen Säure ist der Dauer des Stromes, die Menge des disponiblen Sauerstoffs in der neutralen oder sauren Flüssigkeit der zerlegten Säure proportional. Sekundäre Vorgänge sind der Übergang des Säureanhydrids in das Hydrat durch Aufnahme von Wasser und Oxydation des Anhydrids durch den von der Säure stammenden Sauerstoff; letztere Reaktion bezeichnet Bourgoin als die charakteristische Reaktion der organischen Säuren. Die Formeln, die dieser Reaktion entsprechen, sind z. B.

Essigsaures Kali.

Elektrolyt. Zersetzung $2\,C_2H_3O_2Ka = (C_2H_3O)_2O + O + Ka_2$

Charakt. Oxydation $(C_2H_3O)_2O + O = 2\,CO_2 + C_2H_6$

Bernsteinsaures Kali.

Elektrolyt. Zersetzung $C_4H_4O_4Ka_2 = \underbrace{C_4H_4O_3}_{\text{Anhydrid}} + O + Ka_2$

Charakt. Oxydation $C_4H_4O_3 + O = 2\,CO_2 + C_2H_4$.

Die Produkte der normalen Oxydation können aber weiter oxydirt werden und in der Regel findet diese abnorme Reaktion gleichzeitig mit der normalen statt, da mit der Bildung von Säurehydrat Sauerstoff überschüssig wird. Besonders kräftig ist diese Oxydation in alkalischen Lösungen, welche den Strom besser leiten als die organischen Alkalisalze.

Zuletzt spricht er noch die Schlussfolgerung aus, dass die Abscheidung von Gruppen, die als Radikale betrachtet werden, keine allgemeine Wirkung des elektrischen Stromes ist und dass die auf diesem Wege bereits realisierten Synthesen als Ausnahmen zu betrachten sind (also z. B. die Bildung von Methyl resp. Aethan aus essigsaurem Kali). Überhaupt vermöge die Elektrolyse keinerlei Aufschluss über die Konstitution organischer Säuren zu geben, eine Behauptung, die schon öfters glänzend widerlegt werden konnte.

Im direkten Gegensatz zu Bourgoin steht die Auffassung Lassar-Cohns (Ann. chem. pharm. 251, 335) von dem Vorgang der elektrolytischen Zersetzung. Der Saurerest geht hierbei nicht etwa zuerst in das Anhydrid oder in die Säure über, sondern er spaltet direkt Kohlensäure ab, weil er solche schon vorgebildet enthält. Der nun verbleibende Rest wird sich, sobald er ein widerstandsfahiges Radikal bilden kann oder für sich existenzfähig ist, dem Einfluss des elektrolytischen Sauerstoffs entziehen. Ist der Rest aber vermöge seiner Struktur sehr labil, so tritt leicht Zerfall durch Oxydation ein. So giebt z. B. essigsaures Kali leicht Äthan, bernsteinsaures Kali Aethylen, das isobernsteinsaure Salz aber liefert wegen des dabei in Betracht kommenden Restes $CH_3 - \overset{H}{C} =$ nur die Oxydationsprodukte Kohlensäure und Wasser. Ist bei dieser Oxydation eine grössere Menge von Sauerstoff nötig, als sie durch teilweise Regenerierung der Säure entsteht, so wird eben Wasserzersetzung nebenher eintreten müssen. Die Wirkung des Sauerstoffs auf die bei der Elektrolyse auftretenden organischen Körper ist ferner verschieden je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit. Am schwächsten ist sie in alkalischer Lösung, wie schon Kekulé im Gegensatz zu Bourgoin angiebt, am stärksten in saurer Lösung. Bei den gewöhnlichen Fettsäuren wird sich anfänglich immer die Bildung der Kohlenwasserstoffe vollziehen, erst wenn die Lösung sauer geworden ist, tritt Oxydation der organischen Substanz ein, so dass mehr und mehr reine Kohlensäure auftritt, der sich nach Verbrauch des grössten Teiles der organischen Substanz auch freier Sauerstoff beimischt. Bei den

durch Elektrolyse aromatischer Säure gelieferten Säureresten bildet sich jedoch sofort schon freier Sauerstoff neben der Kohlensäure, da diese Reste ausserordentlich beständig sind. Im Kern halogenisierte Säuren liefern bei der Elektrolyse dem Zerfall sehr zugängliche Reste, so dass hier schon in der alkalischen Lösung eine Oxydation eintritt.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Elektrolyse der Essigsäure und Propionsäure kommt Jahn (Wied. Ann. 37. 408) zu dem Schluss, die Bildung des Aethans und Butans aus beiden Säuren erfolge dadurch, dass in der konzentrierten Lösung am positiven Pol Doppelmoleküle entstünden, die bei der Verbrennung durch den elektrolytischen Sauerstoff notwendigerweise die gesättigten Kohlenwasserstoffe ergeben müssten.

$$2(CH_3COOH) + O = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2O.$$

Bei zunehmender Verdünnung werden die Doppelmoleküle in einfache gespalten und bei diesen entsteht durch den Verbrennungsvorgang im Fall der Essigsäure das nicht existenzfähige $\overset{\|}{CH_2}$, im Fall der Propionsäure C_2H_4.

$$CH_3COOH + O = \overset{\|}{CH_2} + CO_2 + H_2O$$
$$C_2H_5COOH + O = C_2H_4 + CO_2 + H_2O.$$

Ersteres wird durch weiteren Sauerstoff vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, letzteres ist beständig.

In neuester Zeit sind die Vorgänge bei der Elektrolyse der organischen Säuren wieder zur Diskussion gekommen.

Löb (Zts. f. E. 3, 42) ist auf Grund einiger allerdings nicht genauer publizierter Untersuchungen der Meinung, dass bei der Elektrolyse organischer Säuren am positiven Pol sich zuerst das Anhydrid und Sauerstoff aus dem Säurerest bildet und dass dieses Anhydrid dann sekundär durch den Sauerstoff zu Kohlensäure und Kohlenwasserstoff oxydiert wird. Löb hat nämlich beobachtet, dass eine alkoholische Phtalsäurelösung, die der besseren Leitfähigkeit wegen mit einer kleinen Menge einer anorganischen Säure versetzt ist, bei der Einwirkung eines schwachen elektrischen Stroms fast quantitativ Phtalsäureanhydrid liefert, das nach längerer Dauer der Elektrolyse in den zweifachen Phtalsäureester übergeht. Einen weiteren Beweis der Richtigkeit seiner Auffassung sieht er ferner darin, dass reinste Essigsäure (wohl Eisessig), in die während der Elektrolyse Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, Thioessigsäure liefert und zwar deshalb, weil die Bildung der Thioessigsäure sich nur aus dem Anhydrid und Schwefelwasserstoff erklären lasse, während im entgegengesetzten Fall nach der Formel $2\,CH_3COO - + H_2S = 2\,CH_3COOH + S$ freier Schwefel entstehen müsste.

Es kann jedoch diesen Experimenten irgend eine Beweiskraft nicht zugemessen werden, weil hier einzig und allein Säuren verwendet wurden, die, wie bekannt, einen ganz anderen Reaktionsverlauf zeigen, wie die Salze.

Aus der Thatsache, dass bei der Elektrolyse von Thiosaureu und anderer Dithiokarbonsäuren Disulfide entstehen, kommt Schall (Zts. f. E. 3, 83) zu der Ansicht, dass auch bei den Salzen der Karbonsäuren in erster Linie sich durch Zusammentreten zweier Säurereste Säurehyperoxyde bilden, z. B.

$$2\,CH_3{-}COO - = \begin{matrix} CH_3-COO \\ | \\ CH_3{-}COO \end{matrix}$$

und dass diese entweder unter Sauerstoffentwicklung die Anhydride oder direkt unter Kohlendioxydabgabe die Kohlenwasserstoffe ergeben könnten.

Elektrische Oxydation organischer Körper.

Bei einer Reihe von Elektrolysen organischer Salze treten, wie wir gesehen haben, neben der elektrolytischen Zerlegung am positiven Pol noch vielfach Oxydationswirkungen auf die organische Substanz infolge des dort auf irgend eine Weise entstehenden Sauerstoffs ein. Ebensolche Oxydationen erfolgen bei vielen organischen Nichtleitern, wenn sich dieselben mit anorganischen Salzen, Säuren oder Basen in Lösung am positiven Pol befinden, denn in all diesen Fällen bildet sich Sauerstoff im status nascens. Meist entstehen hierbei die gleichen Produkte, wie sie durch gewöhnliche chemische Oxydationsmittel auch erhalten werden, vielfach aber verläuft die Oxydation in völlig anderer Weise und liefert häufig unerwünschtermassen einzig und allein reine Verbrennungsprodukte.

Schon früher sind solche Untersuchungen ausgeführt worden, bei welchen elektrolytische Oxydationsprodukte organischer Substanzen auftraten. Am häufigsten dienten hierzu die Alkohole, die sich bei rein chemischen Oxydationsprozessen so charakteristisch verhalten.

Die umfangreichsten Untersuchungen hat Renard (Ann. chim. phys. [5] 17. 289)

angestellt, dieselben sollen daher im Zusammenhange betrachtet werden.

Der Methylalkohol wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert der Elektrolyse unterworfen. Dabei bildeten sich an Gasen am negativen Pol Wasserstoff (aus der Schwefelsäure) am positiven Pol Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. In gewöhnlichem Methylalkohol, welcher noch etwas Aceton enthielt, wurde auch Methyläther gebildet. Die Flüssigkeit hatte eine gelbe Färbung angenommen und enthielt ameisensaures Methyl, Methylal, sowie Methylschwefelsäure. Formaldehyd war nicht entstanden, derselbe scheint sofort zu Ameisensäure oxydiert worden zu sein oder sich mit Methylalkohol zu Methylal verbunden zu haben. Die Bildung der Methylschwefelsäure ist durch Elektrolyse und nicht etwa durch direkte Reaktion zwischen Methylalkohol und Schwefelsäure erfolgt, wie ein Versuch bewies, bei welchem die eine Hälfte einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Methylalkohollösung elektrolysiert wurde, die andere Hälfte dagegen sich selbst überlassen blieb. Im letzteren Falle war nicht die Spur von Methylschwefelsäure entstanden. Die Methylschwefelsäure dürfte wohl dureh Einwirkung des SO_4 Jons auf den Methylalkohol sich gebildet haben:

$$CH_3\,OH + SO_4 = CH_3\,SO_4\,H + O,$$

die Renard'sche Entstehungsgleichung ist unannehmbar.

Bei der Elektrolyse des Aethylalkohols, der ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, entstand am positiven Pol kein Gas; die Flüssigkeit nahm eine schwach gelbe Färbung an und enthielt ameisensaures Aethyl, Acetaldehyd, essigsaures Aethyl, Aethylal und das Monoäthylat des Aethylidens $C_2\,H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2\,H_5 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, sowie Aethylschwefelsäure. Bei genugend lange fortgesetzter Elektrolyse scheint die Flüssigkeit nur mehr Essigsäure und Ameisensäure zu enthalten, dann entwickelt sie fast reines Knallgas.

Bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure leitend gemachten Glykol erhielt Renard am positiven Pol Kohlendioxyd, Sauerstoff und ziemlich bedeutende Mengen Kohlenoxyd, ferner Trioxymethylen, Ameisensäure und Glykolsäure und einen Zucker von denselben Eigenschaften, wie sie der bei der Oxydation des Glycerins erhaltene besitzt. Glyoxal konnte nicht nachgewiesen werden.

Glycerin lieferte in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter Lösung am positiven Pol wenig Kohlendioxyd, viel Sauerstoff und Kohlenoxyd, ferner Trioxymethylen, Ameisensäure, Essigsäure, Glycerinsäure und eine nicht gährungsfähige Zuckerart, sowie eine Säure, die auch bei der Elektrolyse des Mannits erhalten wurde. Liess man die Elektrolyse längere Zeit fortgehen, so verschwand das Trioxymethylen und der Zucker und es fand sich in der Lösung Oxalsäure vor.

Mannit, dessen Lösung gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, ergab bei der Elektrolyse Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd, Trioxymethylen, Ameisensäure und eine neue Säure von der Formel $C_6\,H_8\,O_8$, welche ein Aldehyd der Saccharinsäure zu sein scheint, sowie endlich eine Zuckerart.

Traubenzucker ebenfalls in Schwefelsäurelösung elektrolysiert, wurde zu Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Trioxymethylen, Ameisensäure und Saccharinsäure oxydiert.

Alle diese Versuche wurden ohne Trennung der Pole ausgeführt, doch ergaben sich unter Anwendung von Diaphragmen die gleichen Resultate bei Methylalkohol, Aethylalkohol und Glycerin.

Um festzustellen, ob diese Oxydationen von der Natur der zugesetzten Säure abhängig seien, führte Renard einige dieser Versuche mit Lösungen durch, welche anstelle der Schwefelsäure Phosphorsäure enthielten.

Aethylalkohol lieferte hierbei kein Gas am positiven Pol, die Flüssigkeit enthielt alle die Körper, die in schwefelsaurer Lösung entstanden, dagegen keine Aethylphosphorsäure. Ebenso bildete sich in Methylalkohol keine Methylphosphorsäure, während die sonstigen Produkte die gleichen wie mit Schwefelsäure waren. Ebenso verhielten sich Glycerin und Glykol. (Fortsetzung folgt.)

DIE AKKUMULATOREN
DER BERLINER AKKUMULATORENFABRIK G. m. b. H.

Die Anforderungen, welche an einen transportablen Akkumulator gestellt werden, nämlich grosse Kapazität bei geringem Gewicht und Dimension, haben dazu geführt, dass die Akkumulatorenwerke, welche der Fabrikation transportabler Batterien naher treten wollten, bestrebt sein mussten, eine Anordnung zu treffen, mit Hilfe derer es möglich ist, eine grosse Menge »aktiver Masse« auf einen möglichst kleinen Raum unterzubringen, um eine grosse Kapazität zu erzielen, und durch Vermeidung einer komplizierten Gitterkonstruktion das Gewicht nach Möglichkeit herabzudrücken. Schliesslich kam man auf die Verwendung einfacher Rahmen, die ganz mit Masse ausgefüllt wurden. Dadurch wurde allerdings wieder die Haltbarkeit der Batterien, welche als transportable doch allen möglichen Erschütterungen und Stössen ausgesetzt sind, in Frage gestellt, und es konnte zu diesen Rahmenplatten natürlich nicht mehr die gewöhnliche mit H_2SO_4 angerührte Masse benutzt werden, da diese für eine derartige Platte zu wenig Festigkeit besitzt. Es mussten Bindemittel gefunden werden, um die Masse fester und haltbarer zu machen.

Es lag nahe, hierzu Lösungen von harzigen oder leimartigen Körpern, wie Glycerin, Wasserglas, Mastix zu benutzen, welche die Massepartikelchen jedoch nur mechanisch verkleben, durch ihre isolierenden Eigenschaften die Kapazität vermindern und den inneren Widerstand erhöhen. Da ferner diese Klebstoffe an den elektrochemischen und mechanischen Vorgängen in den Platten (besonders an der Ausdehnung der Masse beim Laden) nicht teilnahmen, so können diese Zusätze die Masse nicht auf die Dauer haltbar unter sich und ebensowenig an den Rahmen binden.

Ein von der Berliner Akkumulatorenfabrik G. m. b. H. benutztes System hat eine chemische Festigung der Masse zur Grundlage, d. h. es gelang, einen Zusatz zu finden, der mit Bleioxyd feste, unzersetzbare, unlösliche, aber gut leitende Verbindungen bildete, und zwar zeigte es sich, dass organische Kohlenwasserstoffverbindungen alle die verlangten guten Eigenschaften haben.

Die durch verschiedene Verfahren erzeugten Bleiverbindungen des Systems der Berliner Akkumulatorenfabrik G. m. b. H. — geschützt durch mehrere Patente — sind, weil in der Masse erzeugt, in dieser fein und netzartig verteilt und verleihen derselben einen ausserordentlichen Halt und eine überraschende Leitungsfähigkeit, so dass sich die damit hergestellten Akkumulatoren durch ausserordentliche Haltbarkeit, geringes Gewicht und die höchste Kapazität, laut Zeugnis der Physikalisch-technischen Reichsanstalt 74,7 Ampère-Stunden pro 1 kg positive Elektrode, nach eigenen Versuchen 20 Ampère-Stunden pro 1 kg Zellengewicht, bei günstigstem Nutzeffekt auszeichnen.

Die Elektroden bestehen ausser einem Hartmetallrahmen von [<, [< oder [[Querschnitt, nur aus aktiver Masse. Die Rahmen grosser Form werden entweder durch Quer- oder Diagonalstege verstärkt, die ebenfalls einen dem Rahmen entsprechenden Durchschnitt haben. (Fig. 30.)



Fig. 30.

Die Platten werden in Kästen entweder aus Glas oder Hartgummi eingebaut. Glaskasten sind schwerer, zerbrechlicher, dafür aber billiger und durchsichtig; während Hartgummigefässe zwar undurchsichtig und teuer, aber bedeutend leichter und äusserst haltbar sind. In den Gefassen werden die Platten in gleicher Entfernung voneinander durch isolierende Rippen gehalten. Die Rippen wenden etwa 15—20 mm vom Boden entfernt in Vorsprüngen, auf welchen die Elektroden aufruhen. Dieser Einbau gewährt die grösste Sicherheit gegen Kurzschlüsse bei einfachster Montage der Zellenteile.

Die Zellen werden von passenden Deckeln aus Glas oder Hartgummi überdeckt und mit Vergussmasse abgedichtet. Die Deckel weisen durch ihre eigenartige Konstruktion augenfällige Vorteile auf. Der Verschluss der Zellen erfolgt gewöhnlich durch einen durchbohrten Weichgummipfropfen. Auf Wunsch und für spezielle Zwecke wird dieser durch ein besonders verschraubbares Hartgummiventil ersetzt.

Die Verbindung der einzelnen Elektrodenfahnen erfolgt über dem Zellengefässe resp. über dem Deckel. Infolgedessen ist eine Bezeichnung der Pole nicht erforderlich, da die Zellen stets eine negative Platte mehr als positive enthalten und die Pole dadurch erkennbar sind.

Die Zellen werden auch in solide gebaute, imprägnierte und lackierte Holzkästen zu transportablen Batterien vereinigt. Dieser Einbau empfiehlt sich auch, wenn nur eine Zelle in Frage kommt, es wird nicht nur dadurch eine grössere Transportfähigkeit, sondern vor allen Dingen ein sicherer Anschlusskontakt der Leitungsdrähte an die an der Aussenseite des Kastens befindlichen Klemmen des Akkumulators erzielt.

Die Holzkästen können auch mit Deckel versehen werden und sind bei leichteren Typen mit Tragriemen oder für schwerere Typen mit soliden Handgriffen ausgestattet.

Wenn die Batterie dauernd innen beobachtet werden soll, so ist der à jour Einbau zu wählen, welcher durch die Figur veranschaulicht wird.

Die Firma führt einige Spezialtypen, welche von dem oben Gesagten Abweichungen zeigen und daher noch kurz Erwähnung finden können. Es sind dies die Akkumulatoren für Fahrradlaternen, Grubenlampen sowie die Taschenakkumulatoren, welche mit doppeltem Deckel und Ventilverschraubungen



Fig. 31.



Fig. 32.

versehen sind. Zwischen den beiden Deckeln liegen die Verbindungen der einzelnen Elektroden und der Zellen unter sich. Die Ventilverschraubungen sind so konstruiert, dass in keiner Lage die Säure herauslaufen kann. Originell sind die Ableitungen der Fahrradakkumulatoren und Grubenlampen konstruiert; ohne jede Drahtverbindung wird der Kontakt einfach durch Einstecken des Akkumulators in den dazu gehörigen Blechkasten hergestellt, welcher mit einem Stöpselkontakt versehen ist.

Die eingangs erwähnten Punkte, welche für transportable Akkumulatoren massgebend sind, kommen für stationäre nicht in Betracht. Bei letzteren ist das Gewicht im Allgemeinen gleichgültig, im Gegenteil wird eine Batterie von hohem Gewicht pro Amp.-Std. naturgemäss haltbarer sein. Einer soliden, kräftigen, wenn auch schweren Konstruktion wird hier also der Vorzug zu geben sein, wobei natürlich auch die übrigen an eine Platte für stationäre Zwecke zu stellenden Anforderungen erfüllt sein müssen.

Das von der Berliner Akkumulatorenfabrik G. m. b. H. für stationäre Batterie verwendete System Hartung D. R. P. 74752 vereinigt in sich die erforderlichen Punkte, indem das Gitter aus kräftigen Rippen von keilförmigem Querschnitt gebildet wird, von denen die vertikalen nach der einen die horizontalen nach der anderen Oberfläche

hin sich konisch verbreitern, sodass die den Oberflächen parallelen Querschnitte der entstehenden Masseblöcke unter sich flachengleich sind, und zwar sind sie im mittleren Querschnitt Quadrate und in den Oberflächen Oblongen.

Es folgt daraus, dass ein Herausfallen der festen Masseblöcke ausgeschlossen ist und die Ausdehnung dieser Blöcke beim Laden eine gleichmässige und auf ein Minimum beschränkt ist.

Zum Einbau wird nur Glas und Blei verwendet, um eine grössere Sicherheit zu erzielen, als dies z. B. bei Verwendung von paraffiniertem Holz oder Gummi der Fall ist. Die Platten werden mit ihren Fahnen auf den Rand der Kästen aufgehängt, bei den Typen in Glaskasten direkt, bei den grösseren und mit Bleiblech ausgeschlagenen Holzkasten unter Zwischenschaltung von Glasstäben.

REFERATE.

Chemische Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Aldehyde und Stickstoff. Berthelot. (Comptes rendus 1898 t. CXXVI. 671.)

Verfasser hat seine Untersuchungen über die Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff fortgesetzt und sich mit den Reaktionen der Aldehyde in dieser Richtung beschäftigt. Untersucht wurden die primären Aldehyde Aceton als Typus der sekundären Aldehyde und Vergleiche zwischen den Isomeren angestellt. Die Reaktionen konnten anbetracht der leichten Verdampfbarkeit bis zu den Grenzen ausgedehnt werden. Um auch feste und wenig flüssige Körper in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, beschäftigte Verfasser sich auch mit den Kondensationsprodukten von Aldehyden, wie Aldol, Paraldehyd, Triorynethylen, mit Furfurol, Kampher, Benzaldehyd, Benzoin, Salicylaldehyd Chinon. Die Reaktionsprodukte sind durchweg hochmolekulare stickstoffreiche Körper.

Verfasser erhielt folgende Resultate:

1. Alle untersuchten Aldehyde binden bedeutende Mengen Stickstoff unter Bildung von Kondensationsprodukten von der Art der Ammoniakderivate der Aldehyde.

Bei den Polymerisationsprodukten der Aldehyde geht die Stickstoffbindung langsamer und in geringerem Masse vor sich.

2. Die Bindung von Stickstoff durch die Aldehyde ist mit einem sehr unbedeutenden Wasserstoffverluste verbunden. Die Aldehyde der Benzol- und Kampherreihe geben gar keinen Wasserstoff ab. Diese Thatsache ist leicht erklärlich, da ja die Aldehyde durch Wasserstoffabspaltung aus den Alkoholen und Kohlenwasserstoffen entstehen. Ebenso geben auch die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe keinen Wasserstoff bei der Stickstoffbindung unter der Wirkung der dunklen elektrischen Entladung ab. Diese Thatsache ist für diese Reaktion charakteristisch.

3. Die Vergleichung der Aldehyde mit ihren Isomeren ergiebt, dass Alkohole nur die Hälfte des Stickstoffes aufnehmen, der von isomeren Aldehyden gebunden wird, während bei den Aethern sich das Verhältnis umkehrt.

4. Die Menge des aufgenommenen Stickstoffes nimmt mit der Grösse des aufnehmenden Moleküles ab. So binden die aldehydischen Kohlehydrate nur äusserst geringe Mengen Stickstoff.

Z.

Chemische Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Organische Säuren und Stickstoff. Berthelot. (Comptes rendus 1898. CXXVI. p. 681.)

Verfasser konnte die Reaktionen, die infolge der Gegenwart von Sauerstoff grosses Interesse bieten, nur bei den flüchtigen Säuren quantitativ verfolgen und musste sich bei den meisten Reihen organischer Säuren mit der Vergleichung qualitativer Resultate begnügen.

Er gelangt zu folgenden Resultaten:

1. Die organischen Säuren binden Stickstoff ohne Wasserstoff abzugeben, welcher vom Sauerstoff zurückgehalten wird. Man kann sie in dieser Hinsicht den wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen an die Seite stellen.

$$C_2 H_{2n} O_2 = C_n H_{2n-4} + 2 H_2 O.$$

2. Essigsäure und Propionsäure nehmen für ein Molekül $1^1/_2$ Atome Stickstoff auf; diese Bindung zerfällt in zwei deutlich getrennte Reaktionen. In Wirklichkeit wird nur ein Atom von der Kohlenstoffverbindung gebunden; der Ueberschuss verbindet sich mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu Ammoniumnitrit.

3. Auch die mehrbasischen Säuren binden Stickstoff, nur bei der Fumarsäure konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Z.

Beobachtungen über die chemische Wirkung der dunklen elektrischen Entladung auf flüssige Dielektrika. Berthelot. (Comptes rendus 1898. CXXVI. p. 691.)

In Fortführung seiner Untersuchungen gelangte Verfasser dazu, die Wirkungen der dunklen

elektrischen Entladung auf organische Verbindungen, welche in reinem Zustande die Elektrizität schlecht leiten, zu untersuchen. Die Spannung musste in der Weise reguliert werden, dass eine Funkenbildung im Inneren der Flüssigkeiten verhütet wurde. Verfasser verwendete sein System konzentrischer Rohren, wobei der Strom mittelst flüssiger Leiter (verdünnte Schwefelsäure) an die einander gegenüberliegenden Glaswände geleitet wurde, welche den ringförmigen Raum begrenzten, in dem die Reaktion vor sich gehen sollte. Man kann so nur mit sehr geringen Elektrizitätsmengen arbeiten. Untersucht wurden Terpentin, Olivenöl und absoluter Alkohol. Diese Flüssigkeiten erfüllten den ganzen ringförmigen Raum. Der Abschluss unten war durch Quecksilber gebildet.

1. Terpentin. Sorgfältig getrocknetes Terpentin wurde in der oben beschriebenen Weise 24 Stunden lang der Wirkung der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt. Die Rohren leuchten im Dunkeln, Gasentwickelung wurde nicht beobachtet.

Die Flüssigkeit blieb farblos und war zum grössten Teil unverändert; nur eine geringe Menge eines Kondensationsproduktes (Diterpentin) war gebildet worden. Polymerisation kann also auch ohne Gegenwart von Stickstoff oder Wasserstoff eintreten.

2. Olivenol. Auch hier konnte die Bildung geringer Mengen eines Kondensationsproduktes beobachtet werden.

3. Absoluter Alkohol. Während der ersten Stunden tritt keine Veränderung ein. Mit der Zeit beobachtet man Gasentwickelung, und zwar gaben 10 cc Alkohol nach 24 Stunden Entladungsdauer 34 cc Gas, bestehend aus 30·1 cc Wasserstoff und 3·9 cc Aethan. Die Flüssigkeit enthielt etwas Aldehyd und einen flüssigen Kohlenwasserstoff, voraussichtlich einen Polymeren des Aldehyds.

Die dunkle elektrische Entladung wirkt also auch auf Flüssigkeiten organischer Natur wasserstoffabspaltend und kondensierend ein, aber nur sehr langsam und schwierig. Z.

Chemische Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Stickstoffhaltige Verbindungen in Gegenwart von freiem Stickstoff. Berthelot. (Comptes rendus 1898, CXXVI, p. 775.)

Verfasser dehnt seine Untersuchungen über die Wirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff auf eine grosse Zahl der verschiedensten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen aus und gelangt zu folgenden Resultaten:

1. Die meisten untersuchten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nehmen eine neue Menge Stickstoff auf. Dies ist auch der Fall bei dem so hochmolekularen Albumin, was für die Chemie der Lebewesen von Interesse ist.

Ausnahmen wurden beobachtet beim Aethylamin, Allylamin, Phenylhydrazin, Sulfoharnstoff, und den Aethylen- und Propylendiaminen, bei welchen keine Stickstoffaufnahme eintritt und beim Methylamin und Nitromethan, welche sogar Stickstoff abgeben, wahrscheinlich, weil diese Körper nur ein Atom Kohlenstoff enthalten.

2. Die zur Fettreihe gehörigen Verbindungen verlieren gleichzeitig mit der Stickstoffaufnahme Wasserstoff; die der Benzolreihe nehmen Stickstoff auf ohne Wasserstoff zu verlieren, wie auch die Kohlenwasserstoffe und Phenole dieser Reihe.

Pyridin verliert keinen Wasserstoff, während sein Hydrat, das Piperidin, Wasserstoff abgiebt.

3. Für eine gleiche Gewichtsmenge Stickstoff nimmt die Kondensation vom Derivat des Kohlenwasserstoffes zu dem des Alkohols und von diesem zu dem des primären Amins stets zu; sie erreicht die doppelte Grosse bei dem Derivat des Diamins; alles bezogen auf die gleiche Zahl Kohlenstoffatome.

4. Verfasser schliesst mit einigen überaus komplizierten Betrachtungen über das Verhalten der isomeren Körper.

Z.

Chemische Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Sauerstoffverbindungen von Kohlenstoff in Gegenwart von Stickstoff. Gasgemenge. Berthelot. (Comptes rendus 1898, CXXVI, 609.)

Aus den Versuchen des Verfassers folgt:

1. Unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung reagieren Kohlenoxyd und Kohlensäure mit überschüssigem Wasserstoff und kondensieren sich zu Kohlehydraten..

$$\left.\begin{matrix} n\,(CO_2 + H_2) \\ n\,(CO_2 + 2\,H_2) \end{matrix}\right\} = C_n\,H_{2n}\,O_n - m\,H_2\,O.$$

Diese Reaktion erinnert einerseits an die physiologischen Vorgänge, bei welchen Kohlensäure und Wasser kondensiert und in den Pflanzen Kohlehydrate gebildet werden, und andererseits an die Reaktionen bei der trockenen Destillation der ameisensauren Salze, welch letztere von der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasser herstammen, nämlich die Bildung des Rückstandes CH_2O.

2. Ist kein überschüssiger Wasserstoff zugegen, so erhält man sauerstoffreichere Kondensationsprodukte.

3. Fügt man zu den Gemengen von Wasserstoff mit den Oxyden von Kohlenstoff, worin letztere nicht im Ueberschuss enthalten sind, Stickstoff hinzu, so erhält man Verbindungen mit sehr viel Stickstoff von der Formel

$$(COH_3\,N)_n \text{ oder } (COH_5\,N)_n - m\,H_2\,O.$$

Diese Formel erinnert an die der Polymerisationsprodukte der Blausäure und deren Hydrate, besonders an die Reihe der Harnsäure und Xanthinsäure.

Sind die Kohlenstoffverbindungen im Ueberschuss, so gehören die stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte zu denselben Reihen und zu der Reihe des Harnstoffs.

4. Entsteht bei diesen Reaktionen freies Wasser, was besonders bei der Kohlensäure der Fall ist, so erhält man Ammoniumnitrit.

Z.

Chemische Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Alkohole und Aether in Gegenwart von Stickstoff. Berthelot. (Comptes sendur, 1898, CXXVI, 616.)

Verfasser gelangte bei seinen Versuchen mit Methyl-, Aethyl- normalem Propyl- und Isopropyl-

alkohol, Allylalkohol, Phenolen mit verschiedenen Aethern zu folgenden Resultaten:

Unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung treten folgende Reaktionen ein.

1. Alle untersuchten Alkohole verbinden sich mit Stickstoff unter Bildung von Kondensationsprodukten alkalischer Natur mit Amido-Charakter.

2. Diese Stickstoff-Aufnahme ist bei den Alkoholen der Fettreihe $C_n H_{2n+2} O$ mit einem Wasserstoff-Verlust verbunden, von zwei Atomen für Aethyl- und Propylalkohol und einem Atom beim Methylalkohol.

3. Der Allylalkohol verliert gar keinen Wasserstoff.

4. Die Phenole binden Stickstoff ohne Wasserstoff abzugeben.

5. Die Aether geben stickstoffhaltige Verbindungen, die den in den Alkoholen enthaltenen Kondensationsprodukten entsprechen. Z.

Flüssige Luft als Mittel zur Reduktion des Widerstandes. (Elektrot. Anz. 1897. 68.)

Prof. Elihu Thomson hat über diesen Gegenstand an die »Boston Daily Press« berichtet. Er erwähnt u. a. die Verminderung des Widerstandes beim Sinken der Temperatur und zieht daraus nachstehende Folgerungen: Die Abkühlung, welche bekanntlich bei Einwirkung flüssiger Luft oder ähnlicher gasförmiger Körper auf ein leitendes Metall wie z. B. Kupfer veranlasst wird, hebt fast den Widerstand in dem betreffenden Körper auf. Infolge dessen ist ein auf diese Weise abgekühlter Leiter im Stande, viel stärkere Ströme bei geringerem Verlust als bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen. Vor kurzem hat man entdeckt, dass flüssige Luft einen der vollkommensten Isolatoren darstellt und dass bei dem gebräuchlichsten Isolationsmaterial, wenn es auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wird, der Isolationswiderstand zunimmt. Es ist auch bekannt, dass die Abkühlung die Funkenbildung zwischen zwei Leitern mit entgegengesetzter Polarität erschwert, indem die Schlagweite bei einer gegebenen Spannung abnimmt. Die Stabilität oder Permanenz der flüssigen Luft — wenn ein grösseres Volumen bildend — ist, selbst bei ungehindertem Zutritt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft, vom Ausschluss der Wärme abhängig, und die flüssige Luft würde überhaupt nicht verdampfen, falls man einen vollständigen Ausschluss erzielen könnte. Auf diesem Prinzip hat Prof. Thomson ein Projekt aufgebaut und dabei die Frage aufgeworfen, wieviel wohl an Kraft zu sparen sei, wenn die Niagara-Leitungen von einer abnorm niedrigen Temperatur umgeben wären. Er stellt keine Berechnungen darüber an, ob die zur Erzeugung der flüssigen Luft erforderliche Energie innerhalb der Grenzen der ersparten Energie liegt oder nicht. Auch teilt er nicht mit, wie stark die aus flüssiger Luft bestehende Säule sein soll. Der »Electrician« nimmt an, dass kein Grund vorhanden sei, warum eine konstante Temperatur in der ganzen Säule durch sich selbst aufrecht erhalten werden soll, es sei vielmehr anzunehmen, dass die Bildung von gasförmiger Luft im zentralen Teil der Säure eine nachteilige Wirkung ausüben würde. Bezüglich der Transformatoren sagt Thomson, dass die Grenze für die Leistungsfähigkeit eines Umwandlers, elektrische Energie vom primären auf den sekundären Stromkreis zu übertragen, einerseits in der Erwärmung und dem Verlust, welche die Kupferleitungen der beiden Stromkreise erleiden, andererseits in der Entfernung liegt, bis zu welcher die beiden Leitungen neben einander verlegt werden können. Dieses hängt wieder von dem Isolationsmaterial, welches die beiden Leitungen trennt, ab. Konnten die letzteren durch flüssige Luft bei sehr niedriger Temperatur gehalten werden, wodurch ihre Leistungsfähigkeit und Isolation um ein bedeutendes zunimmt, so würde eine viel grössere Leistung vom Transformator als jetzt zu erzielen sein, obwohl in der Praxis durchschnittlich nur 3 pCt. verloren gehen. Umformer in flüssige Luft könnten ausschliesslich aus Kupfer ohne Verwendung von Eisen hergestellt werden, und die Leistungsfähigkeit würde bei leichter Belastung nahezu dieselbe sein wie bei voller. Ein Transformator ohne Eisen würde den Verlust in der Luft vermeiden und eine solche Ersparnis an Material erzielen, dass Änderungen in Bezug auf die Anordnung und Verteilung des Kupfers, um den infolge des Nichtvorhandenseins von Eisen veränderten Verhältnissen Rechnung zu tragen, vorgenommen werden könnten. Prof. Thomson stellt keine Betrachtungen darüber an, was für eine Art von Energiefaktor sein neuer Transformator ohne Eisen bilden würde, und berücksichtigt auch nicht die Thatsache, dass selbst bei der besten Konstruktion der Strom bei Nichtbelastung den Wert des Arbeitsstromes bei weitem übertreffen würde.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrolytisches Verfahren zur Nachbildung von Druckplatten. — Josef Rieder in Thalkirchen b. München. — D. R. P. 95414.

Es wird zunächst eine positive Nachbildung der Originaldruckplatte in bekannter Weise auf einer Platte aus poröser oder gelatinöser, mit dem Elektrolyten (z. B. Goldlösung) getränkter Masse hergestellt. Diese Platte wird zwischen die Anodenplatte und die Kathodenplatte gebracht und Strom hindurchgeleitet.

Das Verfahren gliedert sich nun in zwei verschiedene Ausführungsformen.

Bei der ersten dient die Platte, auf der das ursprüngliche Druckmuster nachgebildet werden soll, etwa eine Stahlplatte, als Kathode, während die oberste Schicht der Anode aus dem Metall besteht, das im Elektrolyten enthalten ist, im obigen Beispiel also aus Gold. Die Druckfläche der Elektrolytenplatte ist in unmittelbarer Berührung mit der Stahlplatte. Auf dieser schlägt sich dann eine negative Nachbildung des ursprünglichen Musters in Gold nieder, die durch Aetzen noch höher herausgearbeitet werden kann.

Bei der zweiten Ausführungsform ist die Stahlplatte mit einer Goldschicht überzogen und dient als Anode, während als Kathode irgend eine Metallplatte verwendet werden kann. Bei diesem aus dem Patent 95081, bekannten Verfahren wird das Gold an den Stellen des Musters gelöst. Auf diese Art wird also Hochdruck in Tiefdruck verwandelt und umgekehrt.

Maschine zum Füllen von Akkumulatorenplatten. — E. Franke in Berlin. — D. R. P. 95661.

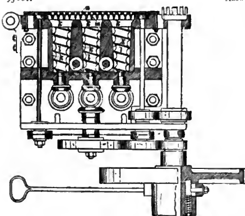


Fig. 33.

Die in den Trichter *h* gefüllte wirksame Masse wird durch die Schnecken *g* den Schnecken *l* in den Auswurfkanälen *k* zugeführt und durch das Gitter *m*

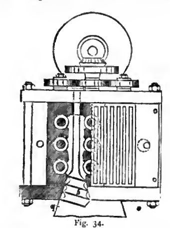


Fig. 34.

und die Oeffnungen des Schiebers *n* hindurch in den über dem Schieber liegenden Masseträger gepresst. Der Schieber *n* hat eine oscillierende Bewegung, vermöge welcher die Masse über den Masseträger gleichmässig verteilt und geglättet wird.

Verfahren zur Gewinnung von Zink und Alkalien oder von Zink, Alkali und Chlor. — Otto Frank in Berlin. — D. R. P. 95720.

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink, Alkali und Chlor auf elektrolytischem Wege wird ein elektrolytisches Zersetzungsbad mit unlöslicher Anode benutzt. Der Anodenraum, durch welchen eine Lösung von Alkalichlorid geleitet wird, ist von dem Kathodenraum, durch den eine alkalische Zinklösung ($ZnO . Na_2O$) geführt wird, durch ein Doppeldiaphragma getrennt. Durch den Zwischenraum dieses letzteren wird gleichfalls eine Lösung von Alkalichlorid geleitet. Die Elektrolyse ergiebt an der Anode Chlor, im Kathodenraum Zink und Alkalilauge und im Diaphragmenraum gleichfalls Alkalilauge neben etwas Alkalichlorid, welches durch Eindampfen aus der Lauge ausgeschieden wird.

Verfahren, Silberbeläge mit Metallen galvanisch zu überziehen. — Ludwig Hopfner in Berlin. — D. R. P. 95721.

Bei der nachträglichen Verkupferung von durch Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlösungen hergestellten Silberspiegeln löst sich die dünne Silberhaut gewöhnlich mit dem darauf niedergeschlagenen Kupfer in Form von Schuppen von dem Unterlagskörper (Glas) ab. Diesem Uebelstand wird dadurch abgeholfen, dass dem Kupferbade Ammoniumnitrat zugesetzt wird, oder aber Ammoniumsalze solcher organischer Säuren, die sich aus den zur Reduktion des Silbers bei der Silberspiegelerzeugung etwa mit angewendeten Aldehyden und Aldohexosen durch Oxydation ableiten, und deren Metallsalze löslich sind.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung biegsamer elastischer Körper auf elektrolytischem Wege. — Frl. Anna Krüger in Baden-Baden. — D. R. P. 95761.

Um auf elektrolytischem Wege hergestellten Körpern aus Metall, wie z. B. Röhren, eine grössere Biegsamkeit bei gleich grosser Festigkeit zu verleihen, werden in mehrfach wiederholter Wechsellage elektrolytisch niedergeschlagene Metallschichten und Zwischenschichten derart auf einander gebracht, dass die Zwischenschichten, die z. B. aus Graphit bestehen können, die Metallschichten vollständig oder nur stellenweise von einander trennen.

Sollen die Körper neben Festigkeit eine grosse Elastizität besitzen, so werden zwischen die einzelnen Metallschichten Drähte, Bänder und dergl. eingelegt, was in der Weise geschieht, dass um die erste elektrolytisch niedergeschlagene Metallschicht die Bänder oder Drähte gewickelt werden, worauf von neuem Metall niedergeschlagen wird. Während des elektrolytischen Prozesses kann der Metallniederschlag in bekannter Weise auf mechanischem Wege verdichtet werden.

Vorrichtung zum elektrolytischen Ueberziehen von Draht- und Metallstreifen. — Paul Ernst Preschlin in Schladern a. d. Sieg. — D. R. P. 95762.

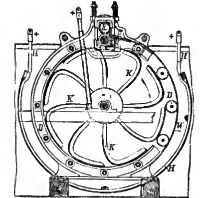


Fig. 35.

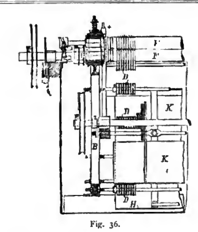


Fig. 36.

Der galvanisch mit Metall zu überziehende Draht *W* wird in Schraubenlinie über eine grosse Anzahl von Rollen *D* geleitet, die auf einem isolierten Rahmen *B* angeordnet sind, und wird ausserdem durch zwei mit Rillen versehene Walzen *E* und *F* gezogen, die mit dem negativen Pol verbunden sind. *K* ist eine in dem Innenraum der Rollen *D* sich drehende Anode. Ausserdem ist um die Rollen *D* noch eine zweite festsitzende Anode *H* vorgesehen.

Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. — George Bell & Son in Liverpool. — D. R. P. 95764.

Der Apparat besteht aus drei über einander angeordneten Kammern, einer unteren (Anoden-), einer mittleren (Kathoden-) und einer oberen Kammer *a* bezw. *e* bezw. *i*, von welchen die letztere mittelst durch die mittlere (Kathoden-) Kammer hindurchgeführter Rohre *k* mit der untersten (Anoden-) Kammer derartig in Verbindung steht, dass die sersetzende Salzlösung der Anodenkammer der Löseflüssigkeit in der Kathodenkammer das Gleichgewicht zu halten vermag. Diese Einrichtung ist namentlich dann von Vorteil, wenn die die Kathoden- von der Anodenkammer trennende Scheidewand *l* auch zum Tragen von als Kathode dienendem Quecksilber bestimmt ist; die Scheidewand kann dann aus schwachem Material (z. B. Asbestgewebe) bestehen. Die drei Kammern werden zweckmässig wiederholt über einander angeordnet und je zwei über einander liegende Kathodenkammern *e* in der Weise durch ein Rohr *n* mit einander verbunden, dass letzteres die der oberen Kathodenkammer zugeführte Flüssigkeit, sobald diese eine gewisse Höhe überschreitet, an die untere Kathodenkammer abgieht, um so eine möglichst angereicherte Lauge aus der untersten sämtlicher Kathodenkammern zu erzielen.

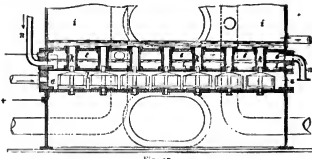


Fig. 37.

ALLGEMEINES.

Ueber die Gefährlichkeit der elektrischen Leitungen hat Professor Weber in Zürich eingehende Versuche gemacht, deren Ergebnisse namentlich jetzt von ganz besonderem Interesse sind, wo überall durch die Anlage von elektrischen Bahnen Leitungen angebracht werden, mit denen das Publikum in Berührung kommen kann. Bekanntlich werden die aus Kupferdraht bestehenden Leitungen für elektrische Bahnen meistenteils frei, also unumsponnen, verlegt und an Masten, ähnlich den Telegraphenstangen, aufgehängt und fortgeleitet. Da für den Betrieb der Bahnen eine grosse elektrische Kraft erforderlich ist, muss auch die Spannung, also die Stärke der zugeleiteten Elektrizität, eine sehr hohe sein. Professor Weber hat nun durch geeignete Anordnungen festgestellt, welche Stromstärken der Mensch ertragen kann, ohne direkten Schaden zu nehmen. Die Versuche nahm Professor Weber an sich selbst vor, und sie entsprechen daher den thatsächlichen Verhältnissen. Bei der verhältnismässig noch geringen Stromspannung von 30 Volt Spannungsdifferenz wurden beim Anfassen der Leitungen mit feuchten Händen die Finger, das Handgelenk, der Ober- und Unterarm fast vollständig gelähmt; die Finger konnten nicht bewegt, das Gelenk nicht mehr gedreht werden. Die Schmerzen in den Fingern und Armen waren so gross, dass Professor Weber sie nur etwa 10 Sekunden ertragen konnte: es war ihm aber noch möglich, mit Aufbietung aller Willenskraft die Drähte loszulassen. Wurde die

elektrische Spannung auf 50 Volt erhöht, so waren im Moment des Anfassens der Drähte alle Muskeln gelähmt, und es war unmöglich, dieselben wieder loszulassen. Dabei waren die Schmerzen so gross, dass sie nur eine Sekunde zu ertragen waren, und Professor Weber unwillkürlich laut aufschrie. Die vorstehenden Versuche geben einen Begriff von der grossen Gefahr, die elektrische Leitungen bieten, wenn man mit beiden Drähten gleichzeitig in Berührung kommt; dagegen ändert sich die Sache sofort, wenn man nur einen Draht anfasst, der zu einer Leitung gehört, bei der die Erde die Stelle des zweiten Drahtes vertritt. Bei den elektrischen Strassenbahnen benutzt man nämlich die Schienen als zweiten Draht, und durch diese teilt sich die Elektrizität auch dem Erdreich mit. Als Professor Weber, in der Nähe der Schienen stehend, einen Leitungsdraht anfasste, durch den ein elektrischer Strom von 2000 Volt geleitet wurde, also 40fach so stark wie beim ersten Versuch, fühlte er nur starkes Brennen und konnte den Draht beliebig loslassen. Die Verschiedenheit der Wirkung erklärt sich dadurch, dass die Stiefelsohlen eine vorzügliche Isolationsschicht bilden und dadurch, den Durchgang des elektrischen Stromes durch den Menschen zur Erde sehr erschweren. Entgegen der im Publikum herrschenden Ansicht von der grossen Gefährlichkeit der elektrischen Bahnleitungen kommt Professor Weber zu dem Schluss, dass das Berühren eines Leitungsdrahtes durch einen Menschen, der mit trockenen Schuhen in der Nähe der Schienen steht, vollständig ungefährlich ist, so lange die Spannung nicht wesentlich höher als 1000 Volt ist. Da bei den meisten unserer elektrischen Bahnen nur eine Spannung von 500 Volt angewendet wird, ist die Gefahr also nicht sehr bedeutend. Wie aber aus den zuerst beschriebenen Versuchen hervorgeht, ist die Berührung einer direkten, aus zwei Drähten bestehenden Leitung im höchsten Grade lebensgefährlich, und da der Laie nicht unterscheiden kann, um was für eine Leitung es sich handelt, so solle man jede Berührung eines elektrischen Leitungsdrahtes unbedingt unterlassen.

Allgemeine italienische Ausstellung in Turin 1899. Für die Elektrizitäts-Abteilung wurde aus dem Ertrage der öffentlichen Subskription, sowie mit den Beiträgen der Handelskammer und Munizipalität von Turin eine Prämie unter dem Namen Galileo Ferraris im Betrage von 15000 Lire ital. festgesetzt, welche demjenigen zuerkannt wird, der in der internationalen Abteilung für Elektrizität bei der Allgemeinen italienischen Ausstellung in Turin 1899 eine Erfindung, eine Maschine, einen Apparat, oder auch eine Anzahl zusammengehöriger Maschinen und Apparate vorlegen wird, aus welchen sich in der Anwendung der Elektrizität für die Industrie ein wichtiger Fortschritt ergiebt. Es werden nur diejenigen Erfindungen in Berücksichtigung gezogen, welche durch Gegenstände vertreten sind, die in der Ausstellung vorliegen und mit welchem praktische Experimente ausgeführt werden können. Alle italienischen sowohl, als auch ausländischen Aussteller haben Anrecht auf diese Prämie, deren Zuerkennung durch die internationale Jury der Ausstellung für Elektrizität erfolgt. Die internationale Jury wird durch das Exekutiv-Komité im Einverständnisse mit der Handelskammer gewählt, sowie auf Vorschlag der leitenden Kommission der internationalen Abteilung für Elektrizität vervollständigt.

Zur Hundertjahrfeier der Volta'schen Säule und zu Ehren Volta's finden im Jahre 1899 in Como, der Geburtsstadt des grossen Physikers, Ausstellungen statt, unter Anderem eine internationale elektrotechnische Ausstellung.

Dynamobürsten von Gustav Pickhardt in Bonn. Es ist bekannt, welche Sorgfalt auf die Auswahl der Dynamobürsten gelenkt werden muss, denn je geringer die Qualität der Bürsten ist, um so höhere Abnützungskosten des Kollektors wird man in den Kauf nehmen müssen. Das mechanische Drahtwaren-Geschäft von Pickhardt in Bonn hat es sich zur Aufgabe gemacht, Dynamobürsten herzustellen, die den weitesten Ansprüchen an Leistungsfähigkeit, Nachgiebigkeit und Anschmiegungsfähigkeit genügen. Die Bürsten, System Cavroy, sind aus feinen, kaum $^1/_{10}$ mm starken Messing- oder Kupferdrähten geflochten und flach gepresst. Die ausserordentliche Feinheit und Nachgiebigkeit des Drahtes bedingten ein vollständiges Anschmiegen der Bürste an den Kollektor, so dass seine Beschädigung vollkommen ausgeschlossen erscheint. Da sich jeder einzelne Draht schon bei ganz geringem Druck resp. Federung an den Kollektor anzuschmiegen sucht, wird der Kontakt sehr hoch.

Als weitere Spezialität fabriziert Gustav Pickhardt noch Dynamo - Blätter - Bürsten aus Antifriktions-Metall (Patent Boudreaux).

Die Bürsten bestehen aus Metallblättern, welche bis zu äusserst geringer Dicke aufgewalzt sind; diese Blätter sind vielfach zusammengefaltet und unter hohem Druck auf die gewöhnliche Dicke der Bürsten gebracht.

Das angewandte Metall, im wesentlichen aus Kupfer bestehend, ist sehr biegsam und hat die besonderen Eigenschaften, welche die »Antifriktions-Metalle« besitzen.

Auf jeden Millimeter des Querschnittes kommen ungefähr 40 Blätter von 2—3 Hundertstel Millimeter Dicke.

Diese ausserordentlich geringe Dicke der Blättchen bewirkt, dass die Reibung am Kollektor auf ein Minimum reduziert wird, weshalb sowohl dieser als die Bürsten selbst nur eine sehr geringe Abnützung erfahren.

Bei gleichen Dimensionen ist das Gewicht dieser neuen Bürsten zweimal so gross, wie das der gewöhnlichen Bürsten, wodurch ihr Leitungsvermögen weit grösser and der Widerstand, sowie die Erhitzung der Dynamos geringer ist, der Nutzeffekt der Dynamus wird dadurch bedeutend erhöht, was man namentlich an Maschinen von hoher Stromstärke und geringer Spannung wahrnehmen kann.

Versuche, welche an Tausenden von Dynamos mit 2—1500 Volt Spannung gemacht worden sind, haben gezeigt, dass bei Anwendung dieser Bürsten aus Antifriktions-Metall die Abnutzung des Kollektors die denkbar geringste ist.

Dampf und Elektrizität in Preussen. In Preussen wird der bei weitem grösste Teil des zu den verschiedenen Zwecken verwendeten elektrischen Stromes durch Dampfkraft erzeugt. Es ist deshalb nicht ohne Interesse, zu beobachten, wie, nach Mitteilungen des königlichen statistischen Büreaus in Berlin, die Zahl und die Leistungsfähigkeit der zu diesem Behufe aufgestellten Dampfmaschinen neuerdings gestiegen ist. Es dienten zum Betriebe von Dynamomaschinen 1891 ausschliesslich 764 Dampfmaschinen mit 39610 Pferdekräften; 1897 dagegen 2186 Maschinen mit 149096 Pferdekräften. Die verhältnismässig grösste Zahl entfällt auf den Regierungsbezirk Düsseldorf mit 304 Maschinen zu 23023 Pferdekräften, während Berlin 199 Maschinen zu 26303 Pferdekräften zur Erzeugung von Elektrizität verwendet. Während 1893 nur 217 Motoren an die Berliner Elektrizitätswerke angeschlossen waren, erreichen dieselben jetzt die Zahl 2252. Zu Beleuchtungszwecken erzeugten Anfang 1897 in Preussen elektrischen Strom 2641 Dampfmaschinen mit 162959 Pferdekräften.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Hauck, W. Th. Die galvanischen Batterien, Akkumulatoren und Thermosäulen. Eine Beschreibung der hydro- und thermo-elektrischen Stromquellen mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. 4. vollständig neu bearbeitete Auflage. Mit 120 Abbildungen. Wien, Pest und Leipzig. A. Hartlebens Verlag. Preis gebunden M. 4.

Die Elektrizitätslehre, eine der jüngsten Töchter der Naturwissenschaft, zeichnet sich besonders durch rasches Wachstum aus. Ihr jüngstes Kind, die Elektrotechnik, hat zwar erst vor wenigen Jahren das Licht der Welt erblickt, aber schon ist in ihr eine mächtige Herrscherin entstanden, die zu staunender Bewunderung herausfordert. Der galvanische Strom, der bis vor kurzem nur geeignet schien, den Gedanken des Menschen in die Ferne zu tragen, hat sich als trefflicher Wettkämpfer gegen die bisher alleinherrschende Dampfkraft entpuppt, daher kommt es auch, dass alle Werke, die über den elektrischen Strom und seine Quellen berichten, mit allgemeinem Interesse aufgenommen werden. Freudig wurde daher die erste Auflage dieses Buches begrüsst, dessen Verfasser den Akkumulatoren eine eingehende Behandlung ihrer Wichtigkeit entsprechend gewidmet hatte, ohne jedoch darüber andere Abteilungen zu verkürzen. Dieser Umstand und der weitere, dass in dem Buche eine besondere Aufmerksamkeit praktischen Angaben über die Behandlung der Elemente, sowie der bereits ausgeführten Anlagen, bei welchen Elemente oder Sekundärbatterien in Verwendung stehen, zugewendet war, mögen Anlass gegeben haben, dass äusserst rasch eine 2. Auflage folgte. Nach längerem Zeitraume zwar erst die 3. und nach geraumer Zeit wohl, doch für diese Art von Büchern rasch genug, die fleissig gesichtete 4. Auflage, in der das Veraltete, an dem nichts mehr zu lernen ist, ausgelassen und dafür viel Neues, wenn auch in knapper Ausführung, eingefügt wurde. Wie in den früheren Auflagen, doch noch weit sichtlicher, hat der Verfasser, was uns nicht unwichtig scheint, die Elemente innerhalb der einzelnen Kapitel, soweit thunlich, nach ihrer Verwendung zusammengestellt, unter den Ueberschriften: Telegraphen-Elemente, Säulen für elektrisches Licht, Feldelemente, Medizinische Elemente etc. etc. Dankenswert erscheint es uns auch, dass die Tafel, in welcher die Elemente übersichtlich zusammengestellt sind, nach ihrem Inhalte bedeutend vergrössert und die Zahl der Abbildungen von 98 auf 120 erhöht wurde. W.

Urbanitzky, Dr. Alfred, Ritter v. Die elektrischen Beleuchtungsanlagen mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Ausführung. Mit 113 Abbildungen. 3. Auflage. Wien, Pest und Leipzig. A. Hartlebens Verlag. Preis M. 3.

Der durch seine mannigfachen Publikationen auf dem Gebiete der theoretischen und angewandten Elektrizitätslehre äusserst bekannte Verfasser hat in dem vorliegenden Werke eine ausführliche Darstellung der gesamten, bei Herstellung von elektrischen Beleuchtungsanlagen in Betracht kommenden Verhältnisse gegeben. Die vielfachen Erfahrungen, die sich infolge der ausgedehnten Anwendungen des elektrischen Lichtes in den letzten Jahren ergeben haben, haben eine vollständige Neubearbeitung dieser Auflage zur Folge gehabt und sind darin in ausgedehntem Masse berücksichtigt. Da der Elektrochemiker, welcher in technischen Betrieben thätig ist, auch oft mit der Herstellung derartiger elektrischer Beleuchtungsanlagen sich wird befassen müssen, so können wir ihm das vorliegende Werk zum Gebrauch in der Praxis bestens empfehlen.

Zacharias, Johannes. Transportable Akkumulatoren, Anordnung, Verwendung, Leistung, Behandlung und Prüfung derselben, nach praktischen Erfahrungen dargestellt. Mit 69 Abbildungen im Text. Berlin C, 1898, Verlag von W. u. S. Löwenthal. Preis 7 Mark.

Der Verfasser hat in diesem Werke eine Zusammenstellung alles dessen gegeben, was ihm in seiner langjährigen Praxis auf dem Gebiete des Baues und der Verwendung der Akkumulatoren vorgekommen ist. Wir finden in dem Werke ausführliche Beschreibung und Anleitung zur Herstellung, zur Behandlung, zur Verwendung und zur Prüfung der Akkumulatoren. Genaue Angaben über die grössten Akkumulatoren - Anlagen, welche wir überhaupt besitzen, wie z. B. die des Reichspostamtes in Köln, gereichen dem Werke zu hohem Wert. Die Theorie selbst ist nur nebensächlich behandelt, und das Werk dürfte daher in erster Linie für den praktisch arbeitenden Elektrochemiker, der sich mit der Verwendung der Akkumulatoren in der Technik befasst, in vielfacher Hinsicht von Nutzen sein.

Minet, Adolphe, Directeur du journal l'Electrochimie. **Les Théories de l'Électrolyse.** Petit in 8. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Preis brochiert 2,50 Frcs., kartonniert 3 Frcs.

Mit dem vorliegenden Werke: Théories de l'Electrolyse vervollständigt Minet eine Reihe von Abhandlungen über die Elektrochemie (l'Électrométallurgie, voie humide et voie sèche; les Fours électriques et leurs applications; l'Électrochimie, production électrolytique des composés chimiques), die alle in der Encyclopédie des Aide-Mémoire erschienen sind. Dieser vierte und letzte Band des ganzen Werkes enthält drei Teile, in deren erstem der Verfasser einen Ueberblick über die Geschichte der Elektrochemie giebt, die grundlegenden Begriffe derselben unter Berücksichtigung der verschiedenen in dieser Beziehung vorhandenen Theorien feststellt und schliesslich die physikalische Theorie der galvanischen Kette behandelt.

Im zweiten Teile beschäftigt er sich mit der Zusammensetzung der verschiedenen Elektrolyte und mit den Theorien von Grotthus, Clausius und Arrhenius. Im Anschluss daran giebt Minet eine sehr interessante Darstellung der modernen Theorien der Chemie, besonders derer über den osmotischen Druck, die Spannung der Dämpfe und den Gefrierpunkt von Lösungen, die von Ostwald, Van t'Hoff und Raoult klargelegt sind.

Der dritte Teil handelt von der elektrischen Leitungsfähigkeit der Elektrolyten und stützt sich auf die Arbeiten von Bonty, Polocaré, Daniel Berthelot und die Untersuchungen Chassy's über die Jonenwanderung.

Trotzdem dieses Buch vollständig der Behandlung rein theoretischer Fragen gewidmet ist, ist es doch leicht verständlich geschrieben, sodass sowohl der Praktiker wie der Gelehrte Nutzen aus der Lektüre desselben ziehen können. Mit diesem Bande beschliesst Minet ein Werk, in dem er den gegenwärtigen Stand der Elektrochemie festlegt und zugleich der Forschung den Weg zeigt, der ihr vorgeschrieben ist.

Peters, Dr. Franz: Angewendete Elektrochemie. II. Band: **Anorganische Elektrochemie.**

Der nunmehr vorliegende zweite Band dieses Sammelwerkes enthält in seiner ersten Abteilung die Elektrochemie der Metalloide und der Alkalimetalle, während sich die zweite Abteilung mit der Elektrochemie der Erd-Alkali-, Erd- und Schwermetalle be-

schäftigt. Gleichwie beim ersten Bande ist auch hier wieder die Litteratur über den behandelten Gegenstand mit sehr grossem Fleisse zusammengetragen, und es ist das Werk seinem ganzen Wesen nach als eine ziemlich ausführliche Zusammenstellung der einzelnen Veröffentlichungen über die verschiedenen Zweige der Elektrochemie zu bezeichnen. Im Verfolg seiner in der Vorrede zum ersten Bande ausgesprochenen Grundsätze hat Verfasser auch hier nirgends an einzelnen Verfahren Kritik geübt, und es liegt deshalb der Hauptvorzug des Werkes in seiner Eigenschaft als Nachschlagewerk. Zugleich lässt sich durch diese Zusammenstellung erkennen, wo für neue Arbeiten und Verbesserungen von Verfahren der Hebel anzusetzen ist, und hierin liegt unseres Erachtens ebenfalls ein grosser Wert, weshalb wir das Werk der Beachtung unserer engeren Fachgenossen empfehlen.

Biedermann, Dr. Rudolf. Technisch-chemisches Jahrbuch 1896/97. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie vom April 1896 bis April 1897 mit 157 in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1898. Karl Heymanns Verlag. Preis 15 Mark.

Das im 19. Jahrgange vorliegende Werk bedarf wohl kaum mehr irgend welcher Worte der Empfehlung. Schon der Name des Herausgebers bürgt für die Gediegenheit des Inhaltes; und in der That ist die Zusammenstellung des Stoffes wieder eine so sorgfältige und übersichtliche, dass hierin schon ein grosser Wert liegt. Die Litteratur ist in weitestem Umfange berücksichtigt, und es sind nicht nur die thatsächlichen Momente bei jedem Zweige der technischen Chemie angeführt, sondern es ist auch auf die Geschichte und die Statistik in weitgehendster Weise eingegangen. Wir zweifeln nicht, dass der neue Band bei seinem Erscheinen ebenso freudig begrüsst werden wird, wie seine Vorgänger, und wollen nicht verfehlen, unsere Leser noch ganz besonders auf sein Erscheinen aufmerksam zu machen.

Schoop, Dr. P. Ueber die Planté - Akkumulatoren. Sammlung elektrotechnischer Vorträge, herausgegeben vom Professor Dr. Ernst Voit, mit 28 Abbildungen. Stuttgart, 1898. Preis 1 Mark.

Eine Monographie über die Planté-Akkumulatoren aus der Feder eines so bewährten Fachmannes, wie der Verfasser des vorliegenden Werkchens es ist, dürfte wohl in den weitesten Kreisen Interesse erregen, und wir zweifeln nicht, dass diese neueste Veröffentlichung auf dem Gebiete der Akkumulatoren-Litteratur vielen unserer Leser in mannigfacher Hinsicht grosses Interesse bieten wird.

Universal Electrical Trades Directory 1897. 16th year of publication London, J. A. Berlys. Preis 6 Shilling.

Das vorliegende Adressbuch der Elektrizitätsbranche zeichnet sich durch die Vollständigkeit des Inhaltes und die Uebersichtlichkeit der Anordnung des Stoffes aus. Dasselbe wird besonders denjenigen Betrieben der Elektrizitätsbranche viele Anhaltspunkte geben, welche ihre Geschäftsbeziehungen und sonstigen Verbindungen zu vergrössern und erweitern versuchen.

Seydels Führer durch die technische Litteratur. IV. Physik vereint mit Elektrotechnik. Preis 75 Pf.

Die wohlbekannte Firma hat anlässlich ihres 25jährigen Bestehens ihre Spezialkataloge in neuer, eigenartiger Ausstattung erscheinen lassen. Dieselben vereinen grosse Uebersichtlichkeit mit Vollständigkeit und enthalten die Porträts der hervorragendsten Autoren. Vorstehender Katalog IV enthält speziell die Elektrochemie, und wir empfehlen ihn deshalb der besonderen Beachtung unserer Fachgenossen.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1896. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 52. Jahrgang. 3. Abteilung, enthaltend: Kosmische Physik. Redigiert von Richard Assmann. Braunschweig 1897. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis M. 21.

Wenn schon der Inhalt dieses dritten Bandes der »Fortschritte der Physik« unseren Fachgenossen etwas ferner liegt, so enthält derselbe doch soviel Interessantes und die in demselben behandelte Materie ist eine so wichtige, dass wir nicht umhin können, empfehlend auf das Erscheinen derselben hinzuweisen. Es sind in diesem Bande in der bekannten vorzüglichen Darstellung, welche wir an den »Fortschritten der Physik« schon seit Jahren gewohnt sind, die Forschungen auf dem Gebiete der Astrophysik, Meteorologie und Geophysik referierend dargestellt, und dieser Band giebt demnach ein übersichtliches Bild von den Errungenschaften, welche während des Jahres 1896 auf diesem Gebiete durch die Wissenschaft gemacht worden sind.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. H. 19098. Messvorrichtung zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Stromsammlern. Zus. z. Pat. 88649. — Robert Hopfeld, Berlin, Würzburgerstr. 22.

Kl. 21. 15937. Elektrischer Sammler. — W. Kraushaar, Neumühl, Rheinl.

Kl. 21. 15699. Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat; Zus. z. Pat. 88613. — Karl König, Berlin Schiffbauerdamm 5.

Kl. 21. M. 14 792. Durch Gase regenerierbare Sammlerelektrode. — W. A. Th. Müller, Brandenburg a. H. und Joh. Friedr. Wallmann & Co., Berlin.

Kl. 21. P. 9 111. Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. — Dr. Gustav Platner, Witzenhausen a. d. Werra.

Kl. 40. R. 11 934. Verfahren zur elektrochemischen Ablösung des Kupfers oder Nickels oder ihrer Legierungen von Eisen oder Stahl. — Joseph Röder, Berlin, Arndstr. 31.

Kl. 75. Z. 2526. Verdampfapparat, insbesondere von Säuren. — Zeltzer Eisengiesserei und Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Zeitz.

Kl. 75. Sch. 13 129. Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. — Herm. Schmalhauzen, Duisburg, Breitestr. 37.

Erteilungen.

Kl. 12. 98 008. Elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff- und kohlenstoffhaltigen Körpern. — Dr. A. Coehn, Göttingen, Obere Karspüle 16a.

Kl. 21. 98 274. Elektrodenplatte für elektrische Sammler; Zus. z. Pat. 89 515. — P. Ribbe, Berlin, Krausenstr. 35.

Kl. 21. 98 434. Verwendung von Persulfaten als Depolarisatoren in galvanischen Elementen. — Dr. F. Peters, Charlottenburg, Goethestr. 25.

Kl. 21. 98 483. Leitender Träger für elektrische Sammler und Form zur Herstellung desselben. — Dr. G. Böcker, Magdeburg, Breiteweg 198.

Kl. 21. 98 513. Elektrodenplatte für Akkumulatoren. W. H. Smith, Penge, Engl., und W. Willis, London; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loudier, Berlin NW., Dorotheenstr. 32.

Kl. 31. 98 195. Giessform zur Herstellung von ein- oder mehrfeldrigen Akkumulatoren-Rahmen. — E. Franke, Berlin SO., Köpenikerstr. 150,151.

Kl. 48. 98 202. Vorrichtung zum Dichten und Glätten der Oberflächen von auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern. — Frl. A. Krüger, Baden-Baden, Langestr. 35.

Kl. 48. 98 468. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege. — L. E. Dezzolle, Epinay-sur-Seine; Vertr.: Dr. Joh. Schanz und K. E. Deutzner, Berlin W., Leipzigerstr. 91.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 92 049. Röhrenförmige Gabel zur Isolation von Akkumulatorenplatten. — Strassenbahn Hannover.

Kl. 21. 92 191. Akkumulatoren-Elektrode, welche aus ringscheibenförmigen Platten in der Art aufgebaut ist, dass radial gewellte Platten mit nicht gewellten Platten abwechseln. — Henri Pieper fils, Lüttich.

Kl. 21. 92 473. Elektrode mit gegeneinander verschobenen Rippen. — Adalbert Blecha, Berlin, Elisabethufer 32a.

Kl. 21. 92 769. Zellenschalter, bestehend aus einer Walze mit Kontaktstücken und zugleich bethätigten Widerstand zum Ausführen verschiedener Schaltungen an einer Akkumulatorenbatterie. Elektrotechnische Fabrik und Akkumulatoren-Bau-Anstalt Kladik, Grunewald & Cie., Berlin.

Kl. 21. 92 952. Ein Block als positive Elektrode für Akkumulatoren, welcher aus einzelnen horizontal übereinander geschichteten Bleiplatten besteht, die vertikale Löcher zur Aufnahme der negativen stabförmigen Elektroden aufweisen. Jules Julien, Brüssel; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin, Hindersinstrasse 3. — J. 2064.

Kl. 21. 93 005. Schluss-Elektrodenplatten für Sammler mit erbreiterten, vertikalen oder horizontalen Rippen, zum Verschliessen der äussern Gitteröffnungen. Dr. J. Wershoven, Neumühl, Rhld. — W. 6775.

Kl. 21. 93 434. Isolierter Träger für Sammelelektroden, darin bestehend, dass derselbe in zweckentsprechender Weise mit der Elektrodenplatte verbunden ist und zwecks Isolierung auf der Auflagefläche mit eingesetzten Glasstäben versehen ist. August Lohmann, Chemnitz, Annabergerstrasse 81. — L. 5161.

Kl. 21. 93 210. Elektrodenplatte, welche in der Mitte der Plattendicke mit kanalartig gebildeten Oeffnungen und dazwischen liegenden Stäben durchsogen ist. Holsapfel & Hilgers, Berlin. — H. 9480.

Kl. 21. 93 444. Elektrodengitter für Sammler mit schrägen, durchbrochenen Vertikal-Rippen. Dr. J. Wershoven, Neumühl, Rhld. — W. 6776.

Kl. 21. 93 226. Aus vier zu Paaren nebeneinander und paarweise hintereinander geschalteten Elementen bestehendes Trockenelement. Hans Mollenbauer, Emdenerstr. 42, und Albert Pfannenberg, Emdenerstrasse 26a., Berlin. — M. 6713.

Kl. 21. 94 106. Akkumulator in Dreiecksform für Fahrrad-Beleuchtung, welcher eine bequeme Unterbringung in der mitgeführten Rahmentasche am Fahrrad gestattet. Leitnersches Elektrizitätwerk, Pflüger, Bergmann & Co., Berlin. — L. 5197.

Kl. 21. 93 820. Aus präparierter Pappe hergestellter Kasten als Ersatz des üblichen Glasgefässes für galvanische Elemente. Hans Fischer, Dresden, Katechetenstrasse 2. — F. 4415.

Kl. 21. 94 309. Elektrode, bestehend aus gelochter Zwischenwand mit Zellen bildenden Rippen, deren Aussenkanten mittels scharfkantiger Rollen allzeitig umgelegt sind. Aloys Hahn, Neuss a. Rh. — H. 8494.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 5. 1. August 1898.

ÜBER DIE BERECHNUNG DER LEITUNGSFÄHIGKEIT WÄSSERIGER LÖSUNGEN, VON NATRIUMCHLORID UND KALIUMSULFAT.

Von *E. H. Archibald.*

In einer im Jahre 1896 der Royal Society of Canada mitgeteilten Schrift deutete Prof. J. G. Mac-Gregor auf die Möglichkeit hin, mit Hilfe der Dissociationstheorie der elektrischen Leitung die Leitungsfähigkeit einer Lösung zu berechnen, welche zwei Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Jon besitzt. Die eigentliche Schwierigkeit in der Berechnung ist in diesem Falle dem Umstande zu verdanken, dass, wenn die Lösung zwei solche Elektrolyten besitzt, sie auch noch zwei andere durch doppelte Zersetzung gebildete enthalten wird.

Von Arrhenius ist gezeigt worden, dass bei einer Lösung, welche durch Mischen der einfachen Lösungen der vier Elektrolyte gebildet wird, keine bedeutende Aenderung der Jonisierung auftritt, vorausgesetzt dass (1) die Lösungen so verdünnt sind, dass keine merkliche Volumänderung stattfindet, dass (2) die Jonenkonzentration der einfachen Lösungen dieselbe ist und dass (3) die Volumina der einzelnen Lösungen so beschaffen sind, dass die Produkte, welche sich aus den Voluminas der Lösungen von Elektrolyten ohne gemeinschaftliches Jon ergeben, gleich sind.

Prof. Mac-Gregor schlug daher vor, unter Benutzung der an der Leitungsfähigkeit der einzelnen Elektrolyten gemachten Beobachtungen Kurven zu zeichnen, welche zeigen sollten, in welcher Beziehung bei einfachen Lösungen jedes einzelnen dieser vier Elektrolyte die Jonenkonzentration zur Verdünnung steht, und von diesen Kurven die Verdünnungswerte solcher Lösungen der bezüglichen Elektrolyte abzulesen, welche jede beliebige gerade wünschenswerte gemeinschaftliche Jonenkonzentration haben würden. Diese Lösungen müssen dann hergestellt werden. Ihre Verdünnungen (V) und die Zahl (N) der Grammäquivalente ihrer Elektrolyten in einem beliebigen Volumen (v), ihre Jonenkonzentration $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$ und ihr Jonisierungskoeffizient (α) würden auf diese Weise bekannt sein. Sie müssen dann gemischt werden, und zwar nach bestimmten Volumverhältnissen, um sicher zu sein, dass keine Aenderung in der Jonisierung beim Mischen eintritt. Man bezeichne zu diesem Zwecke zwei der Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Jon mit 1 bezw. 2 und die anderen beiden mit 3 und 4 und nehme ganz willkürlich irgend eine beliebige Menge von v_4, dem Volumen der Lösung von 4, um sie mit den anderen zu mischen. Sie wird $N_4 = \frac{v}{V_4}$ Gramm-Äquivalente von 4 enthalten. Wenn nun n_1 und n_2 die Anzahl der Gramm-Aequivalente von 1 und 2 ist, welche dem Wasser zugeführt werden mussten, um eine

Lösung von derselben Zusammensetzung herzustellen wie die Mischung, so haben wir $n_1 = N_1 + N_3 = N_1 + N_4$ und daher auch $N_3 = N_4$, daher wird das Volumen von 3, welches mit den anderen zu mischen ist, sein $v_3 = \frac{V_3 . v_4}{V_4}$. Nun nehme man einen beliebigen Wert von v_2 an, dann müssen wir, damit beim Mischen keine Jonisierungsänderung stattfindet, haben

$$v_1 = \frac{v_3 . v_4}{v_2} = \frac{V_3 v_4^2}{V_4 v_2}.$$

Da ich jedesmal $v_2 = v_4$ wählte, so musste natürlich aueh $v_1 = v_3$ sein.

Nachdem die Volumina der einfachen für die Mischung bestimmten Lösungen auf diese Weise bestimmt sind, kann die Mischung hergestellt und ihre Leitungsfahigkeit experimentell bestimmt werden.

Ihre Leitungsfähigkeit kann berechnet werden mit Hilfe des Ausdrucks aus der Dissociationstheorie für die Leitungsfähigkeit einer komplexen Lösung, nämlich:

$$k = \frac{1}{p(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)} (\alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2} + \alpha_3 N_3 \mu_{\infty 3} + \alpha_4 N_4 \mu_{\infty 4}),$$

wobei p das Verhaltnis des Volumens der Mischung zu der Summe der Volumina der einzelnen Lösungen ist. Dieses ist gleich 1, wenn keine merkliche Volumenänderung in der Mischung eintritt. Der Wert von p kann durch Messen der Dichtigkeiten bestimmt werden. Die Werte α_1, N und v sind bekannt, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich; und die Werte von μ_∞, der spezifischen Molekularleitungsfähigkeit bei unendlieher Verdünnung können bei genügend verdünnten Mischungen als ebenso gross in Rechnung gestellt werden wie bei den einfachen Lösungen der bezüglichen Elektrolyte.

Nach Prof. Mac-Gregors Vorschlag habe ich eine Reihe von Beobachtungen gemacht, um nachzuweisen, dass es möglich ist, das Leitungsvermögen von Lösungen zu berechnen, welche Natriumchlorid und Kaliumsulfat und daher auch Natriumsulfat und Kaliumchlorid enthalten. Es wurden diese Elektrolyte ausgesucht, weil Kohlrausch ihr spez. Molekularleitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung bestimmt hatte. Die Beobachtungen wurden vorgenommen in den physikalischen und chemischen Laboratorien des Dalhousie College zu Halifax.

Die Untersuchung umfasste die Reinigung der Salze und des Wassers, die Bereitung und Untersuchung einer Reihe einfacher Lösungen und Bestimmung ihrer Leitungsfahigkeit, das Entwerfen von Kurven, welche die Beziehungen der Jonenkonzentration zur Verdünnung für diese einfachen Lösungen gaben und aus denen die Verdünnungen der einfachen Lösungen, welche eine gemeinschaftliche Jonenkonzentration haben würden, erhalten werden könnten, ferner in Bestimmung der Volumina dieser zu mischenden Lösungen, die Herstellung der Mischungen und das Messen und Berechnen ihrer Leitungsfähigkeit.

Reinigung der Salze.

Die Salze wurden in chemisch reinem Zustande von Eimer und Amend in New-York bezogen. Nachdem sie zweimal auskrystallisiert worden sind, konnten keine Unreinheiten mehr in ihnen aufgefunden werden.

Reinigung des Wassers.

Das Wasser, welches zur Verwendung gelangte, wurde nach der von Hulett[1]) beschriebenen Methode gereinigt, nur wurde ein Weissblechkondensator gebraucht an Stelle eines solchen aus Platin. Das nach dieser Methode gereinigte Wasser hatte eine Temperatur von 18° C, eine Leitungsfähigkeit, welche von $0{,}85 \times 10^{-10}$ bis $0{,}98 \times 10^{-10}$ schwankte, bezogen auf die Leitungsfähigkeit von Quecksilber bei 0° C.

Herstellung und Analyse der einfachen Lösungen.

Nach der gewählten Methode musste ich die Lösung so konzentriert machen, wie ich sie messen wollte. Diese Lösung wurde sorgfältig analysiert und daraus wurden nacheinander durch Hinzufugen von Wasser verschiedene Verdünnungen hergestellt. Alle Lösungen wurden bei einer Temperatur von 18° C gemacht. 50 cc von diesen Lösungen wurden dann in die elektrolytische Zelle gebracht und davon in der Zelle selbst nacheinander verschiedene Verdünnungen hergestellt, indem ein bestimmtes Volumen abgezogen und durch ein gleiches Volumen Wasser ersetzt wurde. Um beim Verdünnen keine Fehler zu begehen, wurde ein Teil, nachdem er eine gewisse Zahl von Verdünnungen erfahren hat, aus der Zelle herausgenommen und sorgfältig analysiert und erforderlichen Falls wurden die vorgehenden

[1]) Journ. Phys. Chem. Vol. 1 p. 91.

Konzentrationen auf Grund der daraus erhaltenen Werte korrigiert.

Bei diesen Analysen wurde die Konzentration der Kalium- und Natriumchloridlösungen volumetrisch bestimmt. Eine bei 18° C normale Silbernitratlösung wurde zur Bestimmung des Chlors, neutrales chromsaures Kali dagegen als Indikator benutzt. Um zu beweisen, wie genau diese Art zu analysieren ist, wurden zwei Natriumchloridlösungen hergestellt, welche bekannte Quantitäten des reinen, geschmolzenen Salzes enthielten. Diese wurden, nach der obigen Methode analysiert und ergaben Resultate, welche bis auf 0,1 % genau waren. Was die Kalium- und Natriumsulfat-Lösungen anbetrifft, so wurde ihre Konzentration durch Wagen gemessen und zwar so, dass die Menge des gelösten Salzes aus dem Bariumsulfat bestimmt wurde, welches durch Bariumchlorid, das man in geringem Ueberschuss zu einem bekannten Volumen der zu analysierenden Lösung hinzufügte, gefällt wurde. Vier Bestimmungen einer Lösung nach dieser Methode gaben einen Fehler von vielleicht 0.15 %.

Alle Pipetten und Büretten wurden in der Weise kalibriert, dass das Wasser, welches sie abgaben, gewogen wurde. Es wurde keine Pipette genommen, bei welcher die Ausflusszeit nicht mehr als 40 Sek. betrug. Die Oeffnung der Pipette lag während des Ausflusses an der Wand des Gefasses und wenn alles ausgeflossen war, wurde die Pipette, ohne die Oeffnung zu verrücken, ausgeblasen.

Herstellung der Mischungen.

Es wurden auf Koordinatenpapier Kurven gezogen, welche für die Lösungen jedes dieser vier Salze die Beziehungen der Verdünnung (V) zur Jonenkonzentration $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$ veranschaulichten. Dann wurde irgend eine Jonenkonzentration herausgegriffen und für jedes Salz die Verdünnung, die diesem Werte von α/V entspricht, von seiner Kurve abgelesen. Dies giebt die Verdünnungen der zu mischenden Lösungen. Die zu mischenden Voluminas wurden dann, damit die Dissociation jedes einzelnen Elektrolyten sich beim Mischen nicht ändert, wie oben gezeigt, berechnet.

Wo Bruchteile eines ccm gemessen werden mussten, kam eine Pipette zur Verwendung, deren Hals in der Weise kalibriert wurde, dass man das Wasser wog, das von verschiedenen Punkten des Halses abgelassen wurde. So wurden fast für jeden Centimeter Wägungen vorgenommen und diese Entfernung dann in 10 Teile geteilt. Alle Punkte wurden dann geprüft und nötigenfalls korrigiert.

Um zu erfahren, wie genau das Volumen eines Bestandteiles der Mischung gemessen werden konnte, wurden folgende gemessene Wasservolumina, welche den Ablesungen der Pipette zufolge gleich sein sollten, gewogen. Die Volumina die sich durch Abwiegen ergaben waren 30.550 ccm 30.560 ccm 30.564 ccm 30.540 cem; Mittelwert 30.553. Ein etwaiger Fehler würde wahrscheinlich kleiner als 0,05 % sein.

Bestimmung der Leitungsfähigkeit.

Zu diesem Zwecke wurde die Methode von Kohlrausch mit dem Telephon und dem Wechselstrom benutzt. Der Messapparat bestand aus 4 Widerstandsspulen und einem Brückendraht aus deutschem Silber, der ungefähr 3 m lang und über eine Marmortrommel gewickelt war. Der Draht war in 1000 Teile geteilt und hatte einen Widerstand von ungefähr 1.14 Ohm. Er war nach der Methode von Strouhal und Barus[1]) kalibriert. Die Widerstandsspulen waren mit 1, 10, 100 und 1000 bezeichnet. Da ich nur eine Spule (diejenige von 1000 Ohm) brauchte und da es nicht notwendig war, die Leitungsfähigkeiten in absolutem Masse zu messen, brauchte ich nicht zu wissen ob das Verhältnis der Widerstände genau ist, noch brauchte ich den absoluten Wert der verwendeten Spule zu kennen.

Es wurden zwei elektrolytische Zellen gebraucht, die eine für starke Lösungen die andere für verdünntere. Sie hatten die U-Form, wie sie von Ostwald in seinen physikalisch-chemischen Messungen, p. 266 Fig. 178 dargestellt ist.

Die Elektroden bestanden aus starker Platinfolie; sie waren nicht gebogen und hatten kreisförmige Gestalt von ungefähr 3,5 cm Durchmesser. Es wurde stets dafür Sorge getragen, dass die Elektroden so genau als möglich in derselben Lage in der elektrolytischen Zelle gehalten wurden. Auch bei kleinen Veränderungen der Stellung war eine Veränderung der Leitungsfähigkeit zu beobachten und es konnte daher eine solche vermieden werden.

Die Induktionsspule war klein und hatte einen sehr schnellen Unterbrecher. Sie be-

[1]) Wied. Ann. X. (1880) p. 326.

[2]) Wied. Ann. vol. 60 (1897) p. 315.

fand sich in einer mit Baumwolle verkleideten Schachtel, damit das Geräusch nicht störend einwirken konnte auf die Bestimmung des Schallminimums in dem Telephon. Zum Speisen der Spule erwies sich ein Leclanché-Element als geeignetestes. Nach dieser Anordnung konnte das Minimum auf dem Brückendraht bis auf 0,3 eines Teiles bestimmt werden. Das würde für die Bestimmung des Widerstandes in der Mitte der Brücke höchstens einen Fehler von 0,12 % ergeben und an dem von der Mitte am weitesten abgelegenen Punkte, den ich bei meinen Experimenten benutzte, 0,15 %.

Das Platinieren der Elektroden.

Die Elektroden wurden, nachdem sie vorher in kochendem Alkali und in Säure gewaschen worden waren, in eine nach einem Rezepte von Lummer und Kurlbaum zubereitete Lösung gestellt, welche auch Kohlrausch benutzte.

Diese Lösung besteht aus einem Teile Platinchlorid, 0,008 Teilen Bleiacetat und 30 Teilen Wasser. Sie wurden dann verbunden mit den beiden Klemmen zweier Bunsen-Elemente, die hintereinander geschaltet waren, die Stromrichtung wurde häufig gewechselt. Nachdem die Elektroden mit einem sammetartigen Überzug von Platinschwarz bedeckt waren, wurden sie aus der Lösung herausgenommen und mit kochendem Wasser ordentlich ausgewaschen, um alle Spuren der Chlorplatinsäure zu entfernen. Das Platinisieren geht mit der obigen Lösung schneller und besser von statten als mit Chlorplatinsäure allein.

Reduktionsfaktor.

Um den Faktor zu ermitteln, welcher die beobachteten Leitungsfähigkeiten auf die normalen von Kohlrausch angewendeten Werte reduzieren soll, wurden die Werte der Leitungsfähigkeit für eine Reihe von Lösungen jedes einzelnen Salzes, welche zum Zwecke der Berechnung gemessen wurden, als Funktionen der Konzentrationen (Grammäquivalente pro Liter) aufgetragen und die Leitungsfähigkeiten, welche den von Kohlrausch geprüften Konzentrationen entsprechen, von diesen Kurven abgegriffen und mit den von ihm angegebenen Werten verglichen. Das Verhältnis dieser Werte war für jedes Salz, durch eine für meine Messungen notwendige Reihe von Verdünnungen hindurch praktisch konstant.

Temperatur.

Alle Messungen der Leitungsfähigkeit wurden bei 18° C. unternommen. Um hierbei sicher zu gehen, wurde die Zelle, welche die zu messende Lösung enthielt, in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur durch einen Thermostat reguliert wurde von der Form wie sie Ostwald in seinen physikalisch-chemischen Messungen p. 59, Fig. 42 empfiehlt. Die Regulierflüssigkeit, welche aus Wasser bestand, wurde in einer Messingröhre von ungefähr 35 cm Länge und 4 cm Durchmesser eingeschlossen, welche so gebogen war, dass sie 3 Seiten eines Quadrates bildete. Zwei horizontal zu einer vertikalen Achse, nahe am Boden befestigte Flügelräder, welche von einem kleinen hydraulischen Motor getrieben wurden, erhielten das Wasser des Bades in fortwährender Bewegung. Das Thermometer war in fünfzigstel Grade geteilt und es konnten leicht hundertstel Grade abgelesen werden. Seine Angaben wurden mit denen eines anderen verglichen, dessen Fehler kürzlich von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin bestimmt worden waren. Mit diesem Apparate konnte die Temperatur des Bades eine halbe Stunde lang bis auf $^1/_{50}$ Grad konstant erhalten werden. Eine Veränderung von $^1/_{50}$ Grad hätte bei der Bestimmung des Widerstandes einen Fehler von 0,05 % verursacht.

Um sich zu versichern, ob die Temperatur der zu messenden Lösung gleich derjenigen des Bades ist, wurden immer in Zeiträumen von ungefähr 5 Minuten, 2 oder mehrere Widerstandsmessungen vorgenommen und die Ablesung aufgezeichnet, welche für aufeinanderfolgende Intervalle dieselbe blieb.

Daten für die Rechnungen.

Für die einfachen Lösungen wurde angenommen dass die Jonisierungskoeffizienten (α) gleich sind den Verhältnissen der spezifischen Molakularleitungsfähigkeit zur spez. Molekularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Dazu wurden für die spez. Molekularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdunnung die Werte von Kohlrausch[1]) benutzt. Sie wurden, wie er sie bestimmt hat, für Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumsulfat zu 1220×10^{-8}, 1030×10^{-8}, 1280×10^{-8} und 1060×10^{-8} angenommen.

Der Wert von p in der obigen Formel wurde dadurch gewonnen, dass die Dichtigkeit vor und nach dem Mischen gemessen wurde. Diese Messungen wurden ausgeführt mit der Ostwald'schen Form von Sprengels Pyknometer. Es konnten damit leicht Mes-

[1]) Wied. Ann. vol. 26, p. 209.

sungen vorgenommen werden, welche auf 4 Dezimalstellen genau waren, was über die Grenze der erforderlichen Genauigkeit geht. Der Wert p war für die meisten konzentrierten Lösungen, welche geprüft wurden, gewönlich gleich 1.

Beim Ablesen der Verdünnungen von den Kurven konnte ein Fehler von ungefähr 0,1 pCt. unterlaufen.

Beobachtungsresultate der einfachen Lösungen.

Zum Zwecke der Berechnung war es notwendig, für jedes Salz Kurven zu zeichnen, welche die Beziehung der Verdünnung zur Jonenkonzentration angeben. Daher war es notwendig, die Konzentrationen und Leitungsfähigkeiten einer genügend ausgedehnten Folge von Verdünnungen jedes einzelnen Salzes zu kennen. Beistehende Tabellen geben die Verdünnung, Leitungsfähigkeit und Jonenkonzentration jeder untersuchten Lösung an.

Die Verdünnungen sind ausgedrückt in Litern pro äquivalentes Grammmolekül bei 18° C.

Kaliumchlorid			Natriumchlorid		
Verdünnung	Leitungsfähigkeit	Jonenkonzentration	Verdünnung	Leitungsfähigkeit	Jonenkonzentration
20.00	1085	.0445	20.00	898	.0436
15.62	1070	.0561	15.62	890	.0553
12.50	1058	.0694	12.50	880	.0683
10.00	1050	.0861	10.00	866	.0841
6.915	1036	.1227	6.915	853	.1196
5.760	1025	.1458	5.760	838	.1712
3.456	997	.2364	4.800	828	.1673
2.880	986	.2805	4.000	807	.1958
2.400	975	.333	2.880	792	.2668
2.000	959	.393	2.400	778	.315
1.713	954	.456	2.000	759	.368
1.428	935	.537	1.571	732	.452
1.190	924	.636	1.309	720	.534
1.091	921	.692	1.091	702	.624
1.000	918	.753	1.000	695	.674

Kaliumsulfat			Natriumsulfat		
Verdünnung	Leitungsfähigkeit	Jonenkonzentration	Verdünnung	Leitungsfähigkeit	Jonenkonzentration
100.00	1099	.00858	100.00	907	.00856
66.66	1058	.01240	66.66	868	.01230
40.00	1020	.01992	40.00	846	.01991
33.33	1009	.0236	33.33	830	.0235
20.00	959	.0375	20.00	784	.0370
15.62	934	.0467	15.62	771	.0466
12.50	918	.0574	12.50	753	.0568
10.00	898	.0702	10.00	734	.0692
8.605	893	.0811	7.047	663	.0888
7.173	879	.0957	5.882	651	.1044
5.973	856	.1119	5.313	648	.1150
4.977	839	.1316	3.692	623	.1592
3.456	791	.1787	2.918	598	.1933
2.880	771	.209	2.431	583	.226
2.400	753	.245	2.022	562	.262
2.073	741	.279	1.689	541	.302
2.000	737	.288	1.408	521	.349
1.440	707	.384	1.176	496	.397
1.200	689	.449	1.016	478	.443
1.000	672	.525	.847	456	.507

Die Leitungsfähigkeiten sind spez. Molekularleitungsfähigkeiten bei 18° C. ausgedrückt durch das 10^{-8}fache des spez. Leitungsvermögens des Quecksilbers bei 0° C.

Die Jonenkonzentrationen sind die Verhältnisse der spez. Molekularleitungsfähigkeit zur spez. Molekularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung dividiert durch die Verdünnung.

Beobachtungs- und Rechnungsresultate der Mischungen.

Die folgende Tabelle enthält die zur Berechnung der Leitungsfähigkeit jeder einzelnen untersuchten Mischung notwendigen Daten und die Rechnungsresultate. Die Jonenkonzentrationen sind ausgedrückt wie in den vorigen Tabellen. Die Konzentrationen der Lösungen sind ausgedrückt in äquivalenten Grammmolekülen pro Liter bei 18° C. Die Leitungsfähigkeiten sind spez. Leitungsfähigkeiten bei 18° C. ausgedrückt. Als 10^{-8}faches des spez. Leitungsvermögens des Quecksilbers bei 0° C. Die Kolumne mit der Ueberschrift »Volumina« giebt die Volumina (in ccm) von K Cl und Na Cl-Lösungen an, welche jede mit 25 ccm der K^2SO_4 und Na_2SO_4-Lösungen gemischt sind. Die Unterschiede sind in Prozenten ausgedrückt.

Einzellösungen					Mischungen			
Konzentrationen				Volumina	Jonenkonzentration	Leitungsfähigkeit		
K Cl	Na Cl	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	KCl u. NaCl		beobachtet	berechnet	Untersch. i. %
.5814	.6410	.8460	1.019	43.81	.454	521.7	518.3	— 0.65
.5000	.5393	.7902	.8375	41.88	.393	460.4	458.1	— 0.50
.4166	.4484	.5903	.6711	40.27	.333	380.2	380.0	— 0.05
.3930	.4166	.5540	.6289	40.00	.315	356.9	358.4	+ 0.42
.3566	.3787	.5000	.5617	39.38	.288	331.1	328.8	— 0.69
.3401	.3571	.4739	.5291	38.89	.274	316.0	313.9	— 0.67
.2380	.2500	.3225	.3478	36.56	.196	223.0	223.8	+ 0.36
.2008	.2083	.2702	.2902	36.14	.167	190.9	191.3	+ 0.21
.1675	.1736	.2201	.2374	35.42	.141	162.3	161.5	— 0.49
.1310	.1349	.1674	.1834	34.99	.112	127.8	128.0	+ 0.16
.1219	.1265	.1552	.1700	34.85	.103	119.2	118.8	— 0.34
.1032	.1063	.1287	.1419	34.37	.0887	104.7	104.4	— 0.29
.0787	.0800	.0969	.0984	31.25	.0683	78.00	78.23	+ 0.29
.0648	.0659	.0791	.0800	30.88	.0568	65.29	65.03	— 0.40
.0527	.0536	.0640	.0644	30.57	.0467	52.92	53.03	+ 0.21
.0500	.0512	.0607	,0611	30.53	.0445	50.75	50.91	+ 0.32

Aus der obigen Tafel ist ersichtlich, dass bei den 6 stärkeren Lösungen die Unterschiede zum grössten Teil die Fehlergrenze bei einer Beobachtung der Leitungsfähigkeit, welche ungefähr 0,25 pCt. sein würde, bedeutend übersteigen und zum grössten Teil auch von demselben Vorzeichen sind. Dieses Resultat war zu erwarten, da die Werte der Jonisierungskoeffizienten angenommen wurden als Quotienten der spez. Molukularleitungsfähigkeit zur spez. Molukularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, was streng genommen nur fur unendlich verdunnte Lösungen zulässig ist. Ebenso wurde angenommen, dass die verschiedenen Werte der spez. Molukularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für die Elektrolyten in der Mischung dieselben seien wie die aus den Beobachtungen der einzelnen Lösungen gefundenen Werte, und diese Werte würden nur richtig sein für unendlich verdünnte Mischungen.

Was die schwächeren Lösungen anbetrifft, so liegen die Unterschiede entweder innerhalb oder nur wenig jenseits der Grenzen der Beobachtungsfehler, und sie sind hinsichtlich ihrer Vorzeichen fast gleichmässig verteilt. In Anbetracht der vielen Fehler die sich einstellen können, wenn man die für die Berechnung notwendigen Daten erhalten will, muss diese Aehnlichkeit zwischen den beobachteten und berechneten Werten

als sehr zufriedenstellend gelten und die Schlussfolgerung bekräftigen, dass es für Mischungen, welche die eben genannten Elektrolyten enthalten in einer Konzentration, die nicht grösser ist als 0,5 äquivalente Grammmoleküle pro Liter, möglich ist, die Leitungsfähigkeit mit Hilfe der Dissociationstheorie zu berechnen.

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROMOTORISCHEN KRAFT GALVANISCHER ELEMENTE VON DEN THERMOCHEMISCHEN DATEN

Von *Dr. Gustav Platner.*

Für die Abhängigkeit der elektrischen Energie galvanischer Elemente (und zwar nur der sog. apolarisierbaren) von den chemischen Prozessen, welche in denselben stattfinden, gilt die von Helmholtz'sche Formel:

$$\alpha.\ \varepsilon.\ \pi = Q + \alpha.\ \varepsilon \frac{d\,\pi}{d\,T'} T,$$

welche sich leicht aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ableiten lässt. Hierin bezeichnet der Faktor α den Wert 0,2364, mit welchem man die in Volt-Coulomb ($\lambda.\ \varepsilon$) ausgedrückte Energie des Elementes multiplizieren muss, um deren Kalorienwert zu erhalten. Q ist die Wärmetönung der in dem Element stattfindenden chemischen Prozesse in Summa. $\frac{d\,\pi}{d\,T}$ ist der Wärmekoeffizient, der durch Versuche bestimmt wird und drückt derselbe den Spannungszuwachs für 1 Grad der absoluten Temperatur (T) aus.

Nach den bisherigen Resultaten, die sich aber nur auf wenige Kombinationen innerhalb mittlerer Temperaturen erstrecken, scheint π eine lineare Funktion von T zu sein. Damit ist aber noch nicht bewiesen, dass dies in jedem Fall und bei jeder Temperatur so ist, vielmehr ist es viel wahrscheinlicher, dass die Abhängigkeit eine kompliziertere ist, etwa nach der Formel

$$\pi = A + BT + CT^2 + DT^3 \ldots\ldots + NT^n,$$

worin A B C etc. noch näher zu bestimmende Grössen positiver oder negativer Natur sind, die für die verschiedenen chemischen Stoffe verschieden sein werden.

Der durch $\alpha.\ \varepsilon\ \frac{d\,\pi}{d\,T'}.\,T$ ausgedrückte Energiezuwachs, welchen ein Element bei Temperaturzunahme erfährt, kann nun negativ oder positiv ausfallen. Im ersteren Falle sinkt die Energie, speziell die Spannung des Elements und dasselbe giebt Wärme ab, im letzteren Falle dagegen steigt die Spannung und das Element nimmt Wärme auf, es arbeitet also unter Abkühlung. Infolgedessen wird ein Element auch im ersteren Falle weniger Energie entwickeln als der Wärmetönung der chemischen Prozesse entspricht, im zweiten aber mehr; es führt, wie man sich ausgedrückt hat, die Wärme der Umgebung in elektrische Energie über, es gilt dieses besonders für die Bleielemente, speziell auch für die Bleiakkumulatoren.

Man hat demnach ausser der Wärmetönung der chemischen Umsetzungen noch eine Energiequelle scheinbar unbekannter Provenienz in dem Element von je nachdem positivem oder negativem Wert.

Es fragt sich nun, welcher Art ist diese Energiequelle. Meines Wissens ist hierfür bisher nur eine Erklärung versucht worden, indem man nämlich annahm, dass dieselbe auf Peltiereffekte zurückzuführen sei. Es werden hierfür von Jahn besonders die Versuche von Streintz über die sekundare Wärme in Akkumulatoren, sowie die von Herroult, welcher in Daniell'schen und andern Elementen die Aenderungen der Temperatur beim Durchleiten eines galvanischen Stromes beobachtete, angeführt.

Die von Gill ermittelten Peltierwärmen beim Kontakt von Metallen mit Elektrolyten ermöglichen eine Berechnung und diese stimmt einigermassen mit den beobachteten Werten. Es ist indessen meines Erachtens verfehlt, hieraus bindende Schlüsse zu ziehen, da sich nachweisen lasst, dass Peltiereffekte nicht in Betracht kommen können.

Der Versuch mit dem sogenannten Peltierkreuz, d. h. kreuzweise übereinander befestigtem Antimon und Wismuthstab, lehrt, dass wenn man zwei benachbarte Arme mit einer Elektrizitätsquelle verbindet, je nach der Richtung des Stromes eine Erwärmung oder Abkühlung der Kreuzungsstelle eintritt. Verbindet man nun zu gleicher Zeit die beiden noch freien Arme mit einem Galvanometer, so zeigt dieses einen Strom in entgegengesetzter Richtung wie der ursprüngliche verlaufend an. Also die beim Durchgang eines galvanischen Stromes durch zwei sich berührende heterogene Leiter erzeugte Erwärmung oder Abkühlung der Berührungsstelle (sog. Peltiereffekt) erzeugt stets einen dem primären entgegengesetzt gerichteten Strom, der daher nur eine Schwächung, nie aber eine Verstärkung desselben bewirken kann. Da nun aber in manchen Elementen auch ein Energiezuwachs zu beobachten ist, so können Peltiereffekte hierbei keine Rolle spielen.

In der Formel von von Helmholtz ist ferner die Wärmetönung für die chemischen Prozesse Q als unabhängig von der Temperatur angenommen. Auch dieses ist nicht ganz korrekt. Es würde nur dann der Fall sein, wenn das arithmetische Mittel von der spezifischen Warme der sich verbindenden Stoffe gleich der spezifischen Wärme der Verbindung wäre.

Es sollen sich p. Gramm des Körpers A von der spezifischen Wärme c mit p' Gramm des Körpers B von der spezifischen Wärme c' zu dem Körper AB mit der spezifischen Wärme C verbinden. Es sei ferner Q die Verbindungswärme bei der Temperatur T und Q, desgl. bei der Temperatur T'. Nun sind

$pc + p' c'$ Wasserwerte vor der Verbindung,
$(P + p') c$ Wasserwerte nach der Verbindung.
Da ferner beim Uebergang von der Temperatur T zur Temperatur T' stets die gleiche Wärmemenge W, auf welchem Wege dies auch geschehen mag, verbraucht wird, so können wir einmal A mit B bei T sich verbinden lassen und auf T' erwärmen oder aber beide Bestandteile erst einzeln auf T' erwärmen und sich dann vereinigen lassen.

Im ersten Falle ist

$$W = Q - (p + p') c (T' - T),$$

im zweiten Falle

$$W = Q, - (p. c + c' p') (T' - T)$$
$$Q, = Q + [p c + p' c' - (p + p') c] (T' - T)$$
Q, wird gleich Q wenn $p. c + p' c' = (p + p') c$

oder $c = \frac{p c + p' c'}{p + p'}$ ist.

Das trifft nun aber in den seltensten Fällen zu. Da nun der Wärmewert von einem Volt-Coulomb nur 0,2364 kleine Kalorien beträgt und die Aenderungen der Verbindungswärmen, wie die Versuche von Pfaundler, dessen Deduktionen ich hier gefolgt bin, lehren, recht erhebliche sein können mit der Temperatur, so müssen wir im Allgemeinen schliessen, dass wenn sich die Temperatur eines galvanischen Elementes ändert, sich auch die Wärmetönung der chemischen Prozesse, welche darin stattfinden, ändern wird in einem Grade, der nicht vernachlässigt werden darf. Wenigstens muss für jeden Fall erst speziell nachgewiesen werden, dass er unerheblich ist.

In der Formel $\alpha. \varepsilon. \pi - \alpha. \varepsilon \frac{d \pi}{d T}. T = Q$, welche unter anderem von Ostwald zur Berechnung der Jonisationswärmen benutzt wurde, indem er dieselbe nur auf einen Potentialsprung z. B. am Kupferpol des Daniell'schen Elementes anwendete, ist nun auf der linken Seite die Aenderung des Energiewertes mit der Temperatur durch Versuche bestimmt in Rechnung gesetzt, die analoge Aenderung von Q aber nicht. Die gewonnenen Daten können daher auch nicht auf völlige Zuverlässigkeit Anspruch erheben, ganz abgesehen von der durch die Methode bedingten Ungenauigkeit.

Aus alledem ist ersichtlich, wie unsere Kenntnisse über den Uebergang chemischer Energie in elektrische, sowohl in Bezug auf ein ganzes Element als auch besonders in Bezug auf die Potential-Differenz an den einzelnen Elektroden noch recht unvollkommen sind und doch ist dieser Punkt für das Verständnis der elektrischen Energie als solche von grosser Wichtigkeit.

Was nun den einzuschlagenden Weg anlangt, so stellen sich grosse Schwierigkeiten hindernd entgegen, die bisher noch nicht haben überwunden werden können.

Es muss aber vor allen Dingen die Wärmedifferenz in einem galvanischen Element noch viel mehr mit Rücksicht auf ihren lokalen Sitz geprüft werden, was bisher kaum geschehen ist. Es ist zu bestimmen, die Temperatur jeder einzelnen Elektrode sowie des sie umspülenden Elektrolyten getrennt von einander. Das ganze Element in ein Kalorimeter zu setzen genügt nicht. Der Wärmeausgleich der einzelnen Teile erfolgt nicht so rasch, dass es stets unmöglich wäre Differenzen zu finden, nur muss die Methode genügend subtil sein. Ich verfuhr nun anfangs so, dass ich das Thermometer

selbst zur Elektrode machte, in der Weise, dass ich es mit einem entsprechenden Metallüberzug auf galvanoplastischem Wege versah. Im Verhältnis zur geringen Ausdehnung einer derartigen Elektrode schien mir jedoch die geringe Wärmeleitung der Glashülle noch zu erheblich zu sein, so dass ich weiterhin dünnwandige hohle Elektroden verwendete, dieselben mit Quecksilber füllte und in dieses das Thermometer tauchte. Sodann verfuhr ich wie Favre und Silbermann bei ihrem Quecksilbercalorimeter, indem ich die mit Quecksilber gefüllte hohle Elektrode mit einer dünnen Steigröhre versah und den Stand des Quecksilbers in derselben markierte. Durch Erwärmen der Elektrode nachher im Wasserbad konnte ich die entsprechende Temperatur feststellen. Diese Methode vermag selbst die geringsten Differenzen anzuzeigen. Ein ferneres Thermometer mass die Temperatur jedes Elektrolyten. Anode und Kathode waren in getrennten Gefässen, die durch eine Röhre mit Diaphragma verbunden waren, angeordnet. Die beiden Gefässe befanden sich unter sich und nach aussen in möglichster Wärmeisolation. Selbstverständlich können wegen des Wärmeausgleichs die gefundenen Werte keinen Anspruch darauf machen, absolute Zahlen zu geben. Sie vermögen aber wenigstens Vergleichswerte zu liefern, die interessant und wichtig genug sind für die Konsequenzen, die man daraus ziehen kann.

Es wurde nun geprüft: Wie verhalten sich die Temperaturverhältnisse, wenn an den Elektroden Oxydations- und Reduktionsprozesse stattfinden ohne Stromschluss? Wie ändern sich dieselben bei Stromschluss? Wie verlaufen dieselben, wenn ein Strom aus einer fremden Elektrizitätsquelle durchgeht? Wie wirkt allgemeine, wie lokale Wärmezufuhr und Abkuhlung? Die elektrische Energie wurde in jedem Falle genau gemessen.

Wie man verstehen wird, ist das auf diese Weise erhaltene Material ein sehr kompliziertes. Ausser den Wärmetönungen der chemischen Reaktionen sind die Peltiereffekte zu berücksichtigen, ist der fortwährende Temperaturausgleich nicht zu vermeiden und müssen grosse Reihen von Zahlen verglichen werden. Dazu kommen genaue Wägungen der Gewichtsänderungen der Elektroden respektive des Elektrolyten.

Soweit die Resultate vorliegen, scheinen dieselben zu der Annahme zu führen, dass zwischen den galvanischen Elementen und den sogenannten Thermoketten, wo lediglich die Temperaturdifferenz Elektrizitat erzeugt, kein wesentlicher Unterschied besteht, dass es ferner nicht nötig ist zweierlei von einander ihrer Natur nach verschiedene Elektrizitäten anzunehmen.

Ich liess mich bei der Vornahme meiner Untersuchungen von folgenden Erwägungen leiten: Nach dem jetzigen Stand der Wissenschaft ist man nicht in der Lage eine besondere Form von Energie aufstellen zu können, welche man als chemische bezeichnet und noch weniger existiert ein eigenes Masssystem um solche zu messen. Nur die Wärmetönung der chemischen Reaktionen konnte bisher einen Massstab abgeben für die Intensität chemischer Prozesse. Diese steht nun aber auch in einem weitgehenden Abhangigkeitsverhältnis zu der elektrischen Energie, die entweder durch die chemischen Prozesse in galvanischen Elementen gewonnen werden kann, oder zur Zersetzung chemischer Verbindungen aufgewendet werden muss. In der Zersetzungszelle findet ein Energieverbrauch von Elektrizität statt, der in Kalorien umgerechnet — wenn man von der Joule'schen Wärme absieht — genau gleich der Verbindungswärme der entstehenden Zersetzungsprodukte ist. Im galvanischen Element wird ebenso eine der Wärmetönung der stattfindenden chemischen Prozesse — von den erwähnten bisher noch nicht aufgeklärten Unregelmässigkeiten abgesehen — entsprechende Menge von elektrischer Energie erzeugt. Es fragt sich, wird hierbei Wärme in Elektrizität umgesetzt oder ist die frei werdende Energie direkt Elektrizität, die nur bei mangelnder Ableitung in Wärme übergeht oder konkurrieren beide Prozesse.

Für die Beziehungen zwischen Wärme und Elektrizität ist von Bedeutung die weitgehende Uebereinstimmung in der Leitfähigkeit für beide, wie sie besonders bei den Metallen hervortritt. Taucht man eine Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure oder ein anderes Lösungsmittel, so wird dieselbe durch die bei der chemischen Reaktion entwickelte Wärme weit rascher und stärker erwärmt werden als die Flüssigkeit, da ihre Leitfähigkeit mehr als hundertmal so gross ist. Noch mehr Wärme würde sie aufnehmen, wenn für genügende Ableitung derselben gesorgt würde.

Denkt man sich nun an Stelle der Wärme Kälte entstanden, so wird dasselbe gelten, das Metall wird rascher und stärker abgekühlt als die Flüssigkeit. Finden beide Prozesse getrennt von einander aber in derselben Flüssigkeit und demselben Gefässe statt, so kann ich beide Metalle in gut

wärmeleitende Verbindung setzen und werde solange die chemischen Prozesse andauern, einen fortwährenden Uebergang von Wärme vom wärmeren zum kalteren erlangen. Setzt man an Stelle der Wärme Elektrizität, so wird dasselbe in noch erhöhtem Masse stattfinden, da der Unterschied in den Leitfahigkeiten ein noch viel grösserer ist und der äussere Ausgleich viel rascher erfolgt. Im galvanischen Element, z. B. dem Daniell'schen liegen die Verhältnisse nun aber verwiekelter. Es findet auf der einen Seite, dem Zink, noch eine Entwicklung von Wasserstoff in der Flüssigkeit statt, dessen Austritt eine Abkühlung bedingt. Auf der anderen Seite wird derselbe oxydiert, wodurch eine Erwärmung stattfindet, dadurch wird eine Temperaturdifferenz in der Flüssigkeit hervorgerufen, die am Zink eine Abkühlung, am Kupfer eine Erwärmung derselben bewirkt. Der Temperaturausgleich findet in der Flüssigkeit demnach vom Kupfer nach dem Zink hin statt, ausserhalb vom Zink nach dem Kupfer hin. Setzt man zwei derartige Systeme miteinander in Verbindung, so dass man den Kältepol des einen mit dem Wärmepol des andern leitend verbindet, so wird sich vom letzteren aus dessen Wärme über das andere verbreiten. Der Effekt wird derselbe sein als wenn ich das eine System ganz in ein Wasserbad setze, das die Temperatur des erwärmten Metalles um das Doppelte erhöht. Dann werden in dem Gefass die Temperaturdifferenzen bestehen bleiben, da die Ursache derselben andauert, nur sämtlich um eine entsprechende Anzahl Grad erhöht werden. Die Voraussetzung ist hierbei, dass die Wärme mit derselben Schnelligkeit sich verbreiten soll wie die Elektrizität, so dass Verhältnisse eintreten, wie wenn ich zwei Elemente auf Spannung schalte, wo die Schwierigkeit für das Verständnis ja dieselbe ist.

Aus dem Gesagten wird klar, warum es von Wichtigkeit ist, die Temperatur der Elektroden sowie des Elektrolyten getrennt zu bestimmen. Ferner warum es wenigstens vom thermochemischen Standpunkt aus nicht nötig ist, die Existenz zweier von einander wesentlich verschiedener Elektrizitäten anzunehmen, ebensowenig wie Warme und Kälte grundsätzlich verschieden sind. Ich werde nun auf das bei meinen Versuchen gewonnene Material näher einzugehen haben, welches zeigen wird, wie weit für meine Deduktionen sich hierin eine Stütze finden lässt.

(Fortsetzung folgt).

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.*

(Fortsetzung).

Später hat Renard (Compt. rend. 82. 562) bei der elektrolytischen Oxydation von Glycerin die Entstehung von Glycerinaldehyd $C_3H_6O_3$ beobachtet. Dieser selbst ergiebt bei weiterer Elektrolyse Ameisensäure und ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Ebenso fand sich bei der Elektrolyse von Glycol (Renard Compt. rend. 84. 352) Glycerinaldehyd unter den Oxydationsprodukten, daneben Ameisensäure und Glycolsäure, während Oxalsäure und Glyoxal nicht nachzuweisen waren.

Die elektrolytische Oxydation von Aethylalkohol hat vor Renard schon P. Jaillard (Compt. rend. 58. 1203) in schwefelsaurer und alkalischer Lösung ausgeführt und dabei die Entstehung von Acetaldehyd konstatiert.

Bei der Elektrolyse einer Mischung von Alkohol und Salpetersäure (3 : 1) erhielten J. Ch. d'Almeida und P. P. Dehérain (Compt. rend. 51. 214) Acetaldehyd und Essigester am positiven Pol, am negativen Pol entstand durch reduzierende Einwirkung des Wasserstoffs Ammoniak und daneben Aminbasen.

In neuerer Zeit hat noch Habermann (Monatsh. 7. 259) Studien über die elektrolytische Oxydation des Alkohols gemacht. Aethylalkohol und konzentrierte Schwefelsäure (90 : 10 ccm) entwickelte am negativen Pol Wasserstoff in nicht sehr reichlichen Mengen, am positiven Pol trat erst gegen Ende des Versuches Gas auf. Die Flüssigkeit färbte sich am positiven Pol etwas braun, dann ganz schwarz und sonderte beim Verdünnen mit Wasser ein dunkelbraunes Harz ab. Bei einer Mischung 200 : 10 ccm trat die Schwärzung weniger rasch auf, an der Anode war Aldehydgeruch zu bemerken.

Dieser und Essigester konnte unter den Produkten der Elektrolyse nachgewiesen werden. In der Lösung fand sich Aethylschwefelsäure.

Ueber die elektrolytische Oxydation des Acetons liegen Versuche von C. Friedel und A. Riche vor; Letzterer studierte auch die Einwirkung elektrolytisch erzeugter Hologene auf Aceton, doch sollen diese Versuche des Zusammenhangs halber gleich hier erwähnt werden.

Friedel (Ann. chem. pharm. 112. 376) unterwarf eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässerige Acetonlösung der Stromwirkung und erhielt dabei Essigsäure und Ameisensäure, sowie Kohlendioxyd am positiven Pol. Aus einem ähnlichen Versuch mit Essigsäure folgert Friedel, dass die Entstehung der Ameisensäure direkt aus Aceton und nicht erst aus der intermediar gebildeten Essigsäure erfolgt.

A. Riche (Compt. rend. 49. 176) hat die Elektrolyse des Acetons in chlorwasserstoffsaurer, brom- und jodwasserstoffsaurer sowie in salpetersaurer Lösung vorgenommen.

In der mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Acetonlösung entstand am positiven Pol nur wenig Gas, das dort sich bildende Chlor reagiert vielmehr sofort mit dem Aceton unter Bildung von Monochloraceton, welches sich als Oel auf dem Boden des Elektrolysengefässes absetzt. Ebenso reagierte die bromwasserstoffsaure Lösung des Acetons, nur entstand Monobromaceton. Dagegen wurde bei der mit Jodwasserstoff angesäuerten Acetonlösung fast nur Jod und geringe Mengen einer unbekannten jodhaltigen Verbindung erhalten. Bei der Elektrolyse von Aceton, das mit Wasser und gewöhnlicher Salpetersäure versetzt war, entstand eine stark nach Essig riechende Flussigkeit. Die Lösung enthielt Essigsäure, Ammoniak und Methylamin; letztere beiden Stoffe verdanken allerdings der reduzierenden Einwirkung des am negativen Pol entstehenden Wasserstoffs ihre Bildung. Ausserdem wurde, jedoch nicht konstant, das Auftreten geringer Mengen Oxamid beobachtet.

Das Glycerin lieferte A. Voigt (Zts. angew. Ch. 1894. 107) in wässeriger Lösung elektrolysiert Acroleïn, Acrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure. In einer mit Antimonchlorid versetzten Lösung entstanden Ameisensäure, Acrylsäure, Acroleïn, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und durch die Wirkung des Chlors Dichlorpropionaldehyd.

Bei der Benutzung von Kohleanoden erhielten Bartoli und Papasogli (Ber. 16. 2276 Trioxymethylen, Ameisensäure und Glycerinsäure.

H. T. Brown (Ber. 5. 484) hat bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Traubenzucker als Gase Kohlendioxyd und Kohlenoxyd neben Sauerstoff und Wasserstoff erhalten, in der Lösung fand sich Acetaldehyd, Essigsäure und wenig Ameisensäure. Daraus glaubt er den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich während der Elektrolyse intermediär Alkohol gebildet hat.

Von aromatischen Verbindungen liegen eine Reihe der interessantesten Untersuchungen vor.

Das Benzol wurde von Renard (Compt. rend. 91. 175 Jahresber. f. Ch. 1880. 440) in mit Schwefelsäure angesäuerter alkoholischer Lösung elektrolysiert. Den dabei auftretenden Körper hielt Renard für Isobenzoylglycol $C_6 H_6 (OH)_2$. Wie L. Gattermann und F. Friedrichs (Ber. 27. 1942) später nachwiesen, entsteht unter diesen Bedingungen Hydrochinon, allerdings in schlechter Ausbeute.

$$C_6 H_6 + 2O = C_6 H_4 (OH_2)$$

Aus einer in gleicher Weise bereiteten Lösung von Toluol erhielt Renard (Compt. rend. 92. 965. Jahresber. f. Ch. 1881 352) Benzaldehyd und Phenose $C_6 H_6 (OH)_6$.

Bei der Elektrolyse einer alkoholischen mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Terpen bildete sich (Renard Compt. rend. 90, 351 Jahresber. f. Ch. 1880 448) Cymol und Terpenmonohydrat $C_{10} H_{18} O$.

Ueber die elektrolytische Oxydation von Hydrochinon hat Liebmann (Zts. f. E. 2. 497) folgende Angaben gemacht. Die Elektrolyse einer wässerigen mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten Hydrochinonlösung verläuft in prächtigster Weise. Bei Verwendung sehr variabler Stromdichten an der Anode entstehen prachtvolle, grüne, lange Nadeln von Chinhydron $C_6 H_4 (OH)_2 C_6 H_4 O_2$, dabei tritt Sauerstoffentwicklung erst dann auf, wenn alles Hydrochinon oxydiert ist. Wird die wässerige Hydrochinonlösung mit Salpetersäure statt mit Schwefelsäure versetzt, so bildet sich neben dem Chinhydron auch etwas Chinon, das weitere Oxydationsprodukt. Besonders interessant ist, dass auch der Wechselstrom die Bildung dieses Körpers verursacht, wenn hohe Stromdichten angewendet werden. Hier tritt natürlich die Abscheidung des Körpers an beiden Elektroden auf, neben gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff.

Bringt man p Nitrotoluol in Eisessig gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure zur Erhöhung der Leitfähigkeit versetzt unter

Zusatz von etwas Wasser an die Anode einer elektrolytischen Zelle, so entsteht nach K. Elbs (Zts. f. E. 2. 522) bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp. und bei 100° p Nitrobenzylalkohol. Nebenbei bildet sich auch etwas Nitrobenzylacetat durch Einwirkung der Essigsäure auf den Nitrobenzylalkohol und ferner eine geringe Menge eines schwerlöslichen Körpers unbekannter Zusammensetzung. Merkwürdigerweise tritt eine weitere Oxydation des Nitrobenzylalkohols zu Nitrobenzoësäure, die sonst so leicht erfolgt, hier nicht ein.

Durch die Elektrolyse einer Lösung von o Toluolsulfonamidnatrium oder der analogen Kalium-, Calcium- oder Bariumverbindung, welche etwas Alkali enthält, wird nach dem D.R.P. 85491 (Zts. f. E. 2. 625) Benzoesulfonimid gewonnen. In diesem Falle wird die Methylgruppe vollständig zur Carboxylgruppe oxydiert. Die Stromdichte beträgt 55—92 Amp. pro qdm Anodenfläche.

Die Oxydation von Azobenzol auf elektrolytischem Wege wurde von Heilpern (Zts. f. E. 4. 90) in der Weise durchgeführt, dass Azobenzol in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst in dem Anodenraum einer elektrolytischen Zelle mit 3—5 Amp. Stromdichte elektrolysiert wurde. Dabei entstand ein dunkelgrüner glänzender, amorpher Körper Tetraoxyazobenzol, welcher Wolle und Baumwolle in saurer und alkalischer Lösung mit gelber Farbe färbt, sowie eine geringe Menge eines karminroten in Nadeln krystallisierenden Körpers unbekannter Zusammensetzung.

Wird eine Isoeugenolsalzlösung (am besten ein Alkalisalz) am positiven Pol der Stromwirkung unterworfen, so entsteht nach dem D. R. P. 92007 (E. Ch. Z. 4. 117) Vanillin.

Durch elektrolytische Oxydation von Oxycarbonsäuren, wie z. B. Gallussäure, Tannin, Gallaminsäure, Gallanilid, sym. m Dioxybenzoesäureäthylester Protocatechusäure, βResorcylsäure, o-, m- und p-Oxybenzoesäure, Kresotinsäure (Schmelzp. 172°) entstehen (Zts. f. E. 2. 626 D. R. P. 85390) gelbe Beizenfarbstoffe. Die angegebenen Substanzen werden in der 4fachen Menge 50° Bé. zeigender Schwefelsäure suspendiert und unter Umrühren und Kühlen bei 10—20° mit einer Stromdichte von 20 Amp. pro qdm elektrolysiert.

Eine Lösung von Nitrosopiperidin in 30%iger Schwefelsäure mit Platinelektroden und einer Stromdichte von 12—15 Amp. pro qdm Anodenfläche elektrolysiert, ergab nach Ahrens (Ber. d. d. chem. Ges. 30. 533). Dipiperidein $C_{10}H_{18}N_2$, sowie eine kleine Menge eines krystallisierten Körpers, der noch nicht untersucht wurde.

Die Oxydation von Blauholzabkochungen am positiven Pol zu Haematein und von Rotholzabkochungen zu Brasilein gelang Foelsing (Zts. f. E. 2. 30) unter Verwendung von 60 Volt Spannung, bei niedriger Temperatur (12°). Diese Körper finden sich nach beendigter Elektrolyse als gelb- und rotbrauner Schlamm an der Anode abgeschieden.

C. Rotondi (Jahresber. f. Ch. 1884. 270) hat Anilin in Ammoniak gelöst der Elektrolyse unterworfen, er erhielt dabei am positiven Pol zuerst Ausscheidung einer rötlichen Substanz und dann eines teerigen Körpers. Die Flüssigkeit selbst nahm eine rote Färbung an. Obwohl die entstehenden Verbindungen von ihm nicht untersucht worden sind, stellt er folgende Formeln über die dabei stattfindenden Prozesse auf:

Bildung von Diazoverbindungen:

$$NH_3 + 3O = NO_2H + H_2O,$$
$$NH_3 + 4O = NO_3H + H_2O.$$
$$C_6H_5NH_2 \cdot HNO_3 + HNO_2 =$$
$$C_6H_5 - N = N - NO_3 + 2H_2O.$$

Bildung von Diazoamidoverbindungen:

$$2C_6H_5 - NH_2 + NO_2H =$$
$$C_6H_5 - N_2 - NHC_6H_5 + 2H_2O.$$

Bildung von Azoverbindungen:

$$2C_6H_5 - NH_2 + 2O =$$
$$C_6H_5 - N = N - C_6H_5 + 2H_2O$$

und endlich die Bildung von Amidoazoverbindungen durch molekulare Umlagerung der Diazoamidoverbindungen.

In den ersteren Fällen ist die Mitwirkung des Amoniaks notwendig, das durch elektrolytische Oxydation in Salpetrige- und Salpetersäure übergeführt werden kann.

Die elektrolytische Oxydation von Anilinsalzen haben Coquillion und Goppelsroeder ausgeführt.

Coquillion berichtet darüber (Compt. rend. 81. 408) folgendes. Als Anilinsulfat in konzentrierter Lösung mit einer Platinanode elektrolysiert wurde, überzog sich dieselbe mit einem blauvioletten Anflug, der an einigen Stellen grünlich ist, wie schon Litheby beobachtet hat. Setzt man die Operation längere Zeit fort, so findet man am positiven Pol eine schwarze, anhängende Masse, die nach dem Behandeln mit Aether und Alkohol und Trocknen einen schwarzen amorphen Körper vorstellt. Sie ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie grün, mit Alkalien

sammetschwarz, stellt also Anilinschwarz vor, wie es schon auf anderem Wege durch Oxydation von Anilinsalzen erhalten wurde. Nascierender Wasserstoff ist ohne Einwirkung. Genau derselbe Körper wird erhalten, wenn man an Stelle der Platinanode eine Kohlenelektrode verwendet. Ebenso ergab das salpetersaure Salz des Anilins eine schwarze Ausscheidung, die jedoch verschieden sein dürfte von der obigen, weil sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine kastanienbraune Färbung lieferte. Anilinchlorhydrat erzeugte ebenfalls einen schwarzen Farbstoff, essigsaures Anilin dagegen eine schwarze klebrige Masse, während das weinsaure Anilin keine Färbung am positiven Pol ergab.

In einer späteren Mitteilung (Compt. rend 82. 228) giebt Coquillion an, dass man die Anilinsalze in zwei Gruppen teilen kann, die einen, welche ein Schwarz liefern und die andern, welche dies nicht thun. Um zu zeigen, dass das Anilinschwarz allein durch die Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs ohne die Mithülfe eines Metalles erhalten werden kann, hat Coquillion die Kohlenelektroden einer durchgreifenden chemischen Reinigung unterworfen (Glühen im Chlorstrom, Auskochen mit Salpetersäure, Waschen mit destilliertem Wasser). Dann beschreibt Coquillion nochmals, wie er Anilinschwarz aus dem Sulfat und Chlorhydrat erhält und dass das Arseniat und Phosphat des Anilins nur schwierig zu Anilinschwarz zu oxydieren sind.

Die erste Veröffentlichung von Coquillion veranlasste Goppelsroeder seine schon längere Zeit unternommenen Arbeiten über die elektrolytische Oxydation von organischen Substanzen mitzuteilen (Compt. rend. 81. 944) Auch er hatte durch die Elektrolyse von Anilinsalzen am positiven Pol Anilinschwarz erhalten, und die Untersuchungen auf verschiedene Gruppen organischer Körper ausgedehnt. In den Compt. rend. 82. 331 macht Goppelsroeder genaue Angaben über diese elektrolytische Oxydation und das chemische Verhalten des entstandenen Anilinschwarzes. Er berichtet darüber folgendes: Wenn ein elektrischer Strom durch die Lösung eines Anilinsalzes der Schwefelsäure, Salzsaure oder Salpetersäure hindurch geht, so bildet sich innerhalb einer kürzeren oder längeren Zeit am positiven Pol ein grüner Niederschlag, welcher durch Violett, Blauviolett in dunkles Indigblau übergeht. Das weinsaure, oxalsaure und essigsaure Anilin geben hierbei nur einen braunen Niederschlag, welcher von geringen Mengen Grün begleitet ist. Wenn man die Pole umkehrt, so tritt an dem vorherigen positiven Pol Entfärbung ein und an dem neuen positiven Pol wiederholen sich die beschriebenen Erscheinungen. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, denn 1 mg des Chlorhydrates in 60 ccm Wasser gelöst, zeigt nach einigen Stunden eine grüne Färbung am positiven Pol. Mit einer Lösung von 1 mg Chlorhydrat auf 30 ccm Wasser erhält man nicht nur die grüne, sondern auch die blaue und violette Färbung. 2,5 mg Anilinchlorhydrat in 30 ccm Wasser aufgelöst, ergab nach Verlauf von 2 Stunden eine blauviolette und eine graugrüne Färbung, eine Stunde danach war die Flüssigkeit braungelb gefärbt und noch etwas später grün.

Die elektrolysierte Anilinsalzlösung hat verschiedene Färbungen im Lauf der Elektrolyse, gelb, orangerot, violett, ist aber das Anilinsalz vollständig zersetzt, so wird die Flüssigkeit farblos.

Baumwolle, Filtrierpapier, Wolle oder Seide, welche man zum Ueberleiten des Stromes von einem Gefäss zum andern benützt, werden wie die positive Elektrode selbst gefärbt.

Die negative Elektrode ist bei diesen Elektrolysen nur von einem leichten schwarzen Schleier bedeckt, und am Boden des Kathodenraumes findet sich ein geringer Niederschlag von braungelber Farbe. Die Flüssigkeit an diesem Pol ist gelbbraun oder rötlich gefärbt.

In einer weiteren Mitteilung (Compt. rend. 82. 1199) bespricht Goppelsroeder seine Untersuchungen über die Elektrolyse der Derivate des Anilins, Phenols, Naphtylamins und Anthrachinons.

Die Salze des krystallisierten Toluidins $\left(p\ C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right)$ und des Pseudotoluidins $\left(o\ C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right)$ verhalten sich ganz anders wie die Anilinsalze. Die ersteren liefern am positiven Pol eine braune Masse, loslich in Alkohol und Seide und Wolle gelblich braun farbend. Die Salze des Pseudotoluidins ergaben dasselbe Produkt wie mit Chlorkalk, eine violette Färbung.

Eine Mischung von Anilin- und Toluidinchlorhydrat färbt sich am positiven Pol rot. Das Anilin des Handels in Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt, ergiebt zuerst eine rote und dann violette Farbe.

Aus den Salzen des Methylanilins erzeugt der elektrische Strom am positiven Pol einen violetten Farbstoff; je nach den

Bedingungen tritt auch eine blaue Färbung auf.

Diphenylamin wird am positiven Pol in ein blaues Produkt übergeführt. Mischungen von Diphenylamin- und Ditolylaminsalzen oder von Diphenylamin, Ditolylamin und Phenyltolylamin erzeugen das Triphenylrosanilinblau. Methydiphenylamin liefert eine blaue oder violette Farbmasse.

Phenol in saurer oder alkalischer Lösung wird am positiven Pol in einen braunen Körper verwandelt.

Naphtylaminsalze liefern bei der elektrolytischen Oxydation Naphtylaminviolett.

Einen wenig glatten Verlauf nimmt die Elektrolyse einer Suspension von Anthrachinon in Kalilauge. Wird nämlich Anthrachinon in sehr konzentrierte Kalilauge eingestreut und bei höherer Temperatur elektrolysiert, so färbt sich die Masse rot und dann violett infolge der Bildung von Alizarinkalium. Diese Färbung ändert sich rasch in eine neue rote Färbung um, welche bald gelbbraun und selbst dunkelbraun wird. Wenn man zu erhitzen aufhört, so wird die Masse wieder weiss. Kehrt man den Strom um in dem Moment, wo die Masse zum zweiten Mal rot geworden ist, so tritt wieder violette, dann rote und gelbe Färbung ein, indem Anthrachinon und wohl auch Anthracen sich bilden.

Nach der Meinung Goppelsroeders scheint bei der Elektrolyse des Anthrachinons der negative Pol die Hauptrolle zu spielen, indem die violette Färbung an diesem Pole eintritt.

Ausführlicher sind diese Arbeiten in Dingler's polyt. Journ. 221.75, 223.317, 224.92, 224.209 veröffentlicht. Einige weitere kleine Monographien behandeln die Ausnützung dieser Reaktionen zum Zwecke des Zeugdruckes, elektrochemischer Aetzung etc., doch soll hiervon hier abgesehen werden.

Die Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs wurde von Ewer und Pick (Ber. d. d. chem. Ges. 18. Ref. 419 D. R. P. 31852) auch zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe der Methylenblaugruppe benützt.

Elektrolysiert man eine Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung von Paraamidodimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure mit Platinelektroden, so zeigt sich an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung, an der Anode Blaufärbung, welche bald wieder verschwindet unter Bildung eines grauen Anflugs. Wäscht man diesen ab, so tritt wieder Blaufärbung ein. Eine vollständige Oxydation zu Methylenblau lässt sich erreichen, wenn man die Anode fortwährend mit einem Pinsel bestreicht. Ist nicht genügend Schwefelwasserstoff vorhanden, so bildet sich die Leukoverbindung des Tetramethydiamidodiphenylanilins, die Leukoverbindung des Methylenrots tritt nicht auf.

An Stelle des Schwefelwasserstoffs lassen sich Rhodanwasserstoff, Wasserstoffpersulfid, Sulfokohlensäure, Schwefelharnstoff, Senföle, überhaupt alle Schwefelverbindungen anwenden, welche bei der Elektrolyse am positiven Pol Schwefel abscheiden. In gleicher Weise behandelt, geben sämtliche Paraamidoderivate primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine violette bis grünblaue Farbstoffe.

Komplizierte Oxydationsprodukte haben Bartoli und Papasogli (Ber. d. d. chem. Ges. 17. Ref. 572, Gazz. chim. 14.90) bei der Elektrolyse von Phenollösungen in Kali- resp. Natronlauge mit Elektroden aus Retortenkohle, Graphit oder Platin erhalten. In all diesen Fällen wurde eine Säure $C_7 H_6 O_4$, welche der Dioxybenzoësäure isomer ist, gewonnen. In der Lösung des Phenols in Kalilauge entstand ferner noch eine Säure $C_{65} H_{48} O_{22}$, welche sich beim Kochen mit angesäuertem Wasser spaltete in zwei Substanzen der Formeln $C_{44} H_{30} O_{15}$ und $C_{21} H_{20} O_6$ unter gleichzeitiger Wasseraufnahme. Aus der Natriumphenolatlösung bildete sich bei der Elektrolyse eine Säure $C_{29} H_{20} O_8$, die sich in $C_{17} H_{10} O_5$ und $C_{12} H_{10} O_3$ spalten liess. Ob diese Verbindungen aus dem Phenol allein, oder durch gleichzeitige Mitwirkung von Kohlenstoff aus den Elektroden entstanden, darüber ist Näheres nicht bekannt geworden.

Wie der am positiven Pol entstehende Sauerstoff, so wirken auch die Halogene Chlor, Brom und Jod, wenn sie aus Halogenalkalien durch Elektrolyse am positiven Pol frei gemacht werden, auf in Lösung befindliche organische Substanzen unter Umständen ein. Einige Beispiele davon haben wir schon kennen gelernt. Besondere Wichtigkeit haben diese Reaktionen für die Darstellung von Chloro-Bromo- und Jodoform, von welchen besonders das letztere auf elektrolytischem Wege fabrikmässig gewonnen wird.

Nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm Schering) (D. R. P. 29771 Ber. d. d. chem. Ges. 17.624) erhalt man durch Elektrolyse einer alkoholischen Jodkaliumlösung unter Einleiten von Kohlendioxyd Jodoform, und in analoger Weise entstehen Chloro- und Bromoform, wenn die entsprechenden Halogenalkalien in alkoholischer Lösung der Elektrolyse

unterworfen werden, wobei das Einleiten von Kohlendioxyd nicht nötig ist.

Ueber die chemischen Reaktionen bei dieser Bildung von Jodoform auf elektrolytischem Wege haben Elbs und Herz, sowie Foerster und Mewes genaue Untersuchungen angestellt.

Elbs und Herz berichten darüber (Zts. f. E. 4. 113) folgendes.

Die Gleichungen, nach welchen aus Alkohol und Jod bei Gegenwart von Alkali resp. Alkalikarbonat Jodoform entsteht, sind

1. $CH_3\,CH_2\,OH + 10J + H_2O$
$= CHJ_3 + CO_2 + 7HJ$

2. $CH_3\,CH_2\,OH + 8J + H_2O$
$= CHJ_3 + HCOOH + 5HJ$.

Wie sich im Verlaufe der Untersuchung gezeigt hat, ist Ameisensäure nie entstanden, es sind daher zur Bildung von 1 Mol. CHJ_3 immer 10 Atome Jod notwendig. Die Bildung des Jods findet fortlaufend aus dem Jodid am positiven Pol statt, durch die Bildung von Jodwasserstoff tritt teilweise Regenerierung des Jodids ein, doch wird ein bestimmter Anteil Jodid verbraucht, während freies Alkali dafür entstehen muss. Neben dem Jodoform wird auch durch Oxydation von Jod an der Anode noch jodsaures Kali sich bilden können.

Elbs und Herz haben nun unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet und die Ausbeuten an Jodoform und die erzeugten Mengen Jodsäure quantitativ bestimmt.

Bei den Elektrolysen diente als Anode ein S förmig gebogenes Platindrahtnetz von 1qdm Gesamtoberfläche, welches sich in einer Thonzelle befand, die durch geschlitzte Uhrgläser luftdicht abgeschlossen war, um zu verhindern, dass mit den Alkohol und Wasserdämpfen Jodoform sich verflüchtige. Als Anodenflüssigkeit dienten Lösungen von Jodkalium und Soda in Gemischen von Alkohol und Wasser. Die Thonzelle stand in einem Becherglas, das ein Nickeldrahtnetz als Kathode enthielt und im Wasserbad auf bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. Bei der Verwendung einer Lösung von 100 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol, 10 g Jodkalium, 12 g Soda und 0,5 Amp. Stromdichte per qdm unter verschiedenen Temperaturen zeigte es sich, dass die für die Jodoformbildung günstige Temperatur bei 60—70° liegt, dass aber auch die Bildung der Jodsäure mit steigender Temperatur etwas zunimmt. Wird der Sodazusatz variiert, während die andern Bedingungen die gleichen bleiben, so wird mit steigendem Sodagehalt weniger Jodoform, dafür mehr Jodsäure gebildet. Steigert man umgekehrt den Gehalt an Jodkalium, so wird die Ausbeute von Jodoform vergrössert. Ein gleiches Verhalten konnte festgestellt werden, als die Menge des Alkohols variiert wurde. Der Einfluss der Stromdichte ist der vorauszusehende, mit steigender Stromdichte wird die Ausbeute an Jodoform geringer, so zwar, dass über 1 Amp. pro qdm schon ungünstige Verhältnisse eintreten.

Auf Grund dieser Versuche wurde die Ueberzeugung gewonnen, dass ein kontinuierliches Verfahren, bei welchem nach bestimmten Zeiten das gebildete Jodoform entfernt und die Lauge auf ihren ursprünglichen Zustand durch Zugabe von Jodkalium Soda und Alkohol gebracht wird, die günstigsten Resultate ergeben müsse. Bei einem derartig ausgeführten Versuch konnten in der That Ausbeuten von ca. 97 pCt. an Jodoform erhalten werden.

Ohne Diaphragmen werden die Ausbeuten an Jodoform wohl durch die reduzierende Wirkung des am negativen Pol entstehenden Wasserstoffs geringer, doch kann man diesen Einfluss möglichst dadurch umgehen, dass man hohe Stromdichten an der Kathode anwendet. Ein praktischer Versuch mit einem Elektrolyten, bestehend aus 5 g Soda, 20 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol, 100 ccm Wasser und einer Stromdichte von 0,8 Amp. pro qdm ergab schon in den ersten Ampèrestunden eine Ausbeute von nahezu 60 pCt.

Während Alkohol sehr gut elektrolytisch in Jodoform sich überführen lässt, wird nur sehr wenig Jodoform erhalten, wenn man ihn durch Aceton ersetzt. Es treten bald freies Jod und jodierte Ketone auf, die die geringen Mengen Jodoform verunreinigen und unbrauchbar machen.

Als eine Mischung von 6 g Soda, 10 g Bromkalium 20 ccm Alkohol und 100 ccm Alkohol mit 0,5 Amp. Stromdichte bei 60° elektrolysiert wurde, entstand fast kein Bromoform, dagegen gebromte Aldehyde. Ebenso konnte mit Chlorkalium kein Chloroform gewonnen werden.

Wesentlich dieselben Resultate haben F. Foerster und W. Mewes (Zts. f. E. 4. 268) erhalten, nur benützten sie eine andere Versuchsanordnung, durch welche eine etwas abgeänderte Arbeitsweise bedingt wurde.

Kathoden- und Anodenraum ist hier nicht getrennt, sondern einzig und allein die Kathoden aus Platinblechen mit Pergamentpapier umhüllt. Dies erwies sich deshalb als notwendig, weil sonst erhebliche Mengen des an der Anode frei werdenden Jods an die Kathode gelangen und dort sich

mit dem Kaliumhydroxyd umsetzen, bevor sie Zeit hatten an der Bildung von Jodoform teilzunehmen. Eine Reduktion des Jodoforms selbst an der Kathode halten Foerster und Mewes für nicht wahrscheinlich. Der Vorteil der einfachen Pergamentumhüllung gegenüber der Thonzelle besteht darin, dass der Energieaufwand im ersteren Falle wegen des geringeren Widerstandes ein geringerer wird, sodass 50—60 pCt. der Energie gegenüber der Elbs'schen Anordnung erspart werden.

Durch diese Anordnung wird es nun aber notwendig, während der Elektrolyse Kohlensäure einzuleiten, denn an der Kathode entsteht mehr Alkali als an der Anode Jodwasserstoffsäure, und freies Alkali ist für den Prozess sehr schädlich. Dies beweist ein Versuch in alkalischer Lösung ausgeführt, wobei nur wenig Jodoform, dagegen viel jodsaures Kali entstand. Merkwürdigerweise bildete sich unter diesen Verhältnissen auch etwas Essigsäure. Dieser frappante Unterschied in der Reaktionsweise dürfte wohl davon herrühren, dass das Kaliumhydroxyd viel schneller mit dem Jod unter Bildung von unterjodigsaurem Kali reagiert, als das kohlensaure Kali, dass aber nur eine bestimmte Konzentration an unterjodigsauren Kali für die Entstehung von Jodoform günstig ist, während bei höherer Konzentration energische Oxydationswirkungen auftreten, so dass Alkohol zu Essigsäure oxydiert wird.

Die Stromdichten, welche Foerster und Mewes als brauchbar gefunden, sind wesentlich höher als die Elb's, sie betragen bis3 Amp. per qdm Anodenfläche. Bei solchen hohen Stromdichten lässt sich dann auch das Einleiten der Kohlensäure besser regulieren, so dass kein freies Alkali mehr vorhanden ist, aber auch kaum Bikarbonat gebildet wird. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Jodoformbildung dann am besten verläuft, wenn die Lösung auf schwach gelber Färbung erhalten wird.

Ueber die Frage einer kontinuierlichen Jodoformdarstellung äussern sich Foerster und Mewes folgendermassen.

In dem Masse als Jodkalium in Jodoform umgewandelt wird, reichert sich im Elektrolyten Kaliumkarbonat an. Bis zu einem gewissen Grade stört dies die glatte Durchführung des Prozesses nicht, darüber hinaus tritt aber starke Verminderung der Ausbeuten an Jodoform ein. Es wäre also zu empfehlen, mit dem weiteren Zusatz von Jodkalium zur Regenerierung des Elektrolyten an einem bestimmten Punkt aufzuhören und nun die Elektrolyse so lange noch fortzusetzen, als gute Ausbeuten sich erzielen lassen. Dann wäre die Lauge zu entfernen und eventuell auf Jod zu verarbeiten.

Dieselbe Reaktion hat die Schering'sche Fabrik zur Darstellung von Aristol (Jodthymol) benützt. Es werden hierzu 3 Teile Thymol, 98 Teile Soda, 7 Teile Jodkalium und 200 Teile Wasser elektrolysiert, im Anodenraum scheidet sich das Aristol ab.

In analoger Weise reagieren ferner noch β Naphtol, Resorcin, Salicylsäure, Carvacrol und andere Phenole.

Im Anschluss an diese elektrolytischen Oxydationen sollen noch solche Versuche besprochen werden, bei welchen nicht schon vorhandene organische Körper zur Reaktion gelangten, sondern organische Verbindungen erst entstanden, und zwar dadurch, dass der elektrolytische Sauerstoff auf das Material von Kohleanoden zur Einwirkung gelangt.

Die umfangreichsten Untersuchungen über diesen Gegenstand haben Bartoli und Papasogli angestellt. Sie hatten gefunden, (Ber. d. d. chem. Ges. 14. 2241 Gazz. chim. 1881. 236), dass wenn man Graphit, Retortenkohle oder Holzkohle als Elektroden bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten anwendet, die positive Elektrode allmahlich zerfällt, während sich weniger Sauerstoff entwickelt, als theoretisch der Fall sein müsste. Wasser nimmt hierbei eine braune Färbung und saure Reaktion an. In dem durch Zerfall der Kohle gebildeten schwarzen Pulver wurden Mellith- und Hydromellithsäure gefunden. Dieselben Säuren entstehen bei Verwendung von verdunnter Natronlauge als Elektrolyt. Sie berichten weiter (Ber. d. d. chem. Ges. 15. 249, Gazz. chém. 11. 468), dass der Graphit als Anode für alkalische Lösungen benützt, sich von der künstlichen Kohle dadurch unterscheidet, dass er eine schwarze Lösung liefert, während die letztere eine fast farblose Flüssigkeit ergiebt. Die schwarze Substanz, in welche die künstliche Kohle zerfällt, zumal bei der Elektrolyse von Säuren, bildet ein Pulver, dessen Teilchen wie Steinkohle glänzen; es ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, dagegen löslich in Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Mellithsäure und andere Benzolkarbonsäuren. Wegen der leichten Umwandlung in Mellithsäuren benannten sie diese Substanz Mellogen oder Mellithogen.

Weiter konstatierten Bartoli und Papasogli (Ber. d. chem. Ges. 16. 1210 Gazz.

chim. 13. 37), dass die Veränderung der Holzkohle, Retortenkohle und des Graphits nicht eintritt, wenn sich an der Anode andere Gase als Sauerstoff entwickeln. Entsteht dagegen solcher, so bildet sich aus der Kohle Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und andere Produkte, meist tiefschwarze Lösungen, dann, im Falle von künslicher und Retortenkohle, Mellogen. Enthält der Elektrolyt bei der Zersetzung Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kaliumantimoniat, so bilden sich dem Mellogen analoge Substanzen, welche Phosphor, Fluor und Antimon enthalten. Bei Anwendung von Graphit entsteht neben Kohlendioxyd Graphitsäure. Mit Elektroden aus Retortenkohle, Holzkohle und Graphit in alkalischem Elektrolyten werden Mellithsäure $C_{12} H_6 O_{12}$, Pyromellithsäure $C_{10} H_6 O_8$, Hydromellithsäure $C_{12} H_{12} O_{12}$ und eine andere Säure von der Zusammensetzung der Hydropyromellithsaure $C_{10} H_{10} O_8$ erzeugt.

Aehnliche Versuche wie Bartoli und Papasogli hat A. Millot ausgeführt, von welchen die in Comp. rend. 90. 611 (Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1032) veröffentlichte Erwähnung verdient. Millot beobachtete, dass eine Gaskohlenanode bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers in feinen Staub zerfiel, bei der Zersetzung ammoniakalischer Lösung sich dagegen allmählich zu einer intensiv dunkelgefärbten Flüssigkeit auflöste. Auf Zusatz von Säuren entstand ein schwarzer Niederschlag, der Aehnlichkeit mit der N Glucose von Thenard besitzt und Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält. Er ist in heissem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist und Säuren, getrocknet aber wird er auch in Ammoniak unlöslich. Bei der Elektrolyse einer Kalihydratlösung entstand eine ähnliche Masse, die aber keinen Stickstoff enthält.

(Forts. folgt.)

LITHIN.

Unter diesem Namen wird von den Deutschen Kabelwerken vorm. Hirschmann & Co. Aktiengesellschaft in Rummelsburg bei Berlin ein neues Isoliermaterial in den Handel gebracht, welches sich nach Angabe der Firma beim Bau von Apparaten, Maschinen, Transformatoren etc. verwenden lässt, und zwar in allen denjenigen Fällen, in welchen Hartgummi oder Vulkanfiber den Ansprüchen nicht mehr genügen.

Das Material wird in roter und schwarzer Farbe angefertigt.

Von den günstigen Eigenschaften des Lithin ist vor allem die grosse Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit hervorzuheben. So hatte eine Lithinplatte, welche während eines Zeitraumes von 72 Stunden im Wasser gelegen hatte, nach dem Herausnehmen nur eine Gewichtszunahme von 0,41 pCt. gezeigt. Bezüglich der übrigen elektrischen Eigenschaften hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt folgende Versuche ausgeführt:

Isolationsmessungen. Zur Prüfung der Isolierfähigkeit wurden von zwei eingelieferten Platten (von ca. 1¼ bezw. 10½ mm Dicke) je 2 Stücke von 25 × 25 cm Fläche abgeschnitten. Die Messung des Isolationswiderstandes erfolgte nach der Methode des direkten Ausschlages mittelst eines geaichten Spiegelgalvanometers und einer Batterie kleiner Akkumulatoren von 200 Volt Spannung sowohl im trockenen Zustand der Platten, als auch nach längerem Liegen im Wasser. Als Elektroden dienten kreisförmige Staniolplatten von 50 qcm Fläche, die mittelst Gummipolster durch einen Druck von etwa 50 kg symmetrisch zur Mitte auf die Platten aufgepresst wurden. Die Ergebnisse der Messungen sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Hochspannungsversuche. Die oben erwähnten Platten wurden zwischen je zwei kreisförmige Messingscheiben von 5 cm Durchmesser gebracht, an welche die Pole eines Hochspannungs-Transformators geführt wurden. Bei 9300 Volt wurde die dünnere Platte durchschlagen. Die 1 cm starke Platte zeigte nach ¼ stündiger Einwirkung einer Spannung von 36000 Volt keine sichtbare Veränderung.

Zeit	Messspannung in Volt	Isolationswiderstand in Megohm								Art der Leitung*	Bemerkungen
		1		1_0		2		2_0			
		ca. $1^1/_4$ mm		ca. $1^1/_4$ mm		ca. $10^1/_2$ mm		ca. $10^1/_2$ mm			
		nach		nach		nach		nach			
		1 Min.	2 Min.	1 Min.	2 Min.	1 Min.	2 Min.	1 Min.	2 Min.		
31. März 1897 $1^h\,_{00}m$	200	2200	2300	1800	1800	ca. 200 000		ca. 200 000		M + O	Messung ohne Vorbehandlung. Die Platten am 31. März um 2^h in Wasser gelegt
1. April 1897 $10^h\,_{00}m$	200	320	280	310	290	1150	1200	1400	1500	M + O	1 Stunde nach dem Herausnehmen.
$10^h\,_{30}m$	200	390	390	290	290	ca. 80000	ca. 100000	ca. 100 000		M	$1^1/_2$ Stunde nach dem Herausnehmen.
$2^h\,_{30}m$	200	470	475	260	250	20000	20 000	ca. 70000	ca. 80 000	M + O	$5^1/_2$ Stunden nach dem Herausnehmen.
2 April 1897 $8^h\,_{40}m$	200	980	980	950	955	ca. 100000	ca. 200000	ca 100000	ca. 200000	M + O	Die Platten wurden um 9^h in Wasser gelegt bis zum 5. April $9^h\,_{30}m$.
6. April 1897 $12^h\,_{00}m$	200	950	940	710	700	12 000	12 000	20000	20 000	M + O	Messung nach eintägigem Trocknen in Zimmerluft.
7. April 1897	200	2100	2000	1500	1500	ca. 100000	ca. 100000	ca. 80000	ca. 100000	M + O	Nach zweitäg. Trocknen.

*) Die Elektrizitätsleitung setzt sich zusammen aus derjenigen durch das Material hindurch (M) und der über der Oberfläche (O); nach einem besonderen Verfahren konnte die Leitung durch das Material allein unter Eliminierung der Oberflächenleitung gemessen werden.

REFERATE.

Erklärungen zu dem Aufsatz von Lunge „Einiges über die Fabrikation des Chlors u. der Chlorate". James Hargreaves. (Moniteur scientifique. XI, I. 87).

Verfasser teilt mit, dass das Verfahren, auf welches er anspielt, heute schon von der Compagnie de Saint-Gobain aufgenommen ist und dass es nächstens in der Fabrik von Chauny ausgeführt werden wird. Als Antwort auf den Artikel des Dr. G. Lunge bemerkt er, dass die Wissenschaft kein Vaterland besitzt und dass es kindlich wäre, ihr Grenzen anzuweisen. Die Gesetze, welche die Naturkräfte regieren, sind in allen Zeiten und an allen Orten dieselben. »Sie werden mir also gestatten, die Frage der Nationalität vollständig unberührt zu lassen, um mich nur mit den Menschen zu befassen, die allein für die Meinungen, die sie vertreten, und für ihre Thaten verantwortlich sind.«

»Dr. Lunge kann die von Herrn Andreoli ausgesprochene Thatsache als richtig annehmen, nämlich, dass es nach dem jetzigen Stande des Handels vorteilhafter ist, Chlor und Natriumkarbonat herzustellen als kaustische Soda. Wenn die Thatsache an sich selbst allen denjenigen, welche nicht alle Bedingungen des Problems in Rechnung ziehen wollen, seltsam erscheinen mag, so bleibt es darum nicht weniger gewiss, dass der Beweis dafür praktisch schon erbracht ist.«

»Was die orthodoxe Hypothese der zweiseitigen Jonenwanderung anbetrifft, so nehme ich an, dass ihre Vertreter genügendes Vertrauen zu ihr haben, um a priori anzugeben zu können, was für ein Vorgang in einer elektrolytischen Zelle mit Diaphragma stattfinden würde, deren positive Abteilung mit einer Lösung von Kochsalz angefüllt wäre, während der negative Teil kaustisches Natron enthielte. Und, in der That, diese selben Vertreter der orthodoxen Hypothese haben uns gezeigt, dass unter solchen Bedingungen der Reingewinn nicht mehr als 50 pCt. betragen würde. Dies ist übrigens der einzige logische

und richtige Schluss, den man aus jener Hypothese ziehen kann.«

»Es ist augenscheinlich klar, dass die Kathode bei bem Transport des Chlors zur Anode durchaus keine Rolle spielt, weil sich ja das Chlor nur an der Anode entwickelt. Das einzige Anion, welches an der Oberfläche der Kathode auftritt, ist der Sauerstoff. Die abstossende Kraft, welche die Kathode besitzen kann, könnte sich also nur auf dieses Gas geltend machen, um es nach der Anode hin zu treiben.«

»Setzen wir jetzt voraus, dass die Leitungsfähigkeit für beide Losungen dieselhe sei. Das an der Anode entwickelte Gas muss auf 2 Volumen Chlor 1 Volumen Sauerstoff enthalten. Aber da die Leitungsfähigkeit der Losung von kaustischem Natron grosser ist als diejenige der Losung von Kochsalz, so muss das sich an der Anode entwickelnde Gas nach derselben Hypothese immer mehr als $^1/_3$ seines Volumens an Sauerstoff enthalten. Das kann man bisweilen an den elektrolytischen Bädern beobachten, die nach dem gewohnlichen Prozess zusammengestellt sind. Aber die »Orthodoxen« wollen der Graham'schen Osmose, deren Vorhandensein übrigens klar bewiesen worden ist, durchaus nicht Rechnung tragen.«

»Dass die Schnelligkeit der osmotischen Diffusion durch die von dem Strom erzeugten Molekularschwingungen beeinflusst wird und dass diese Molekularbewegung je nach der Natur der Moleküle verschieden ist, das weiss jeder Physiker, wie wenig er sonst auch mit den Arbeiten Grahams über die Diffusion vertraut sein mag. Aber bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse wäre es vermessen, wollte man genau durch Rechnung die Rolle jedes einzelnen der Faktoren festlegen, wenn zwei Phänomene wie die Graham'sche Osmose und die elektrische Osmose gleichzeitig im Innern eines Elektrolyten stattfinden.«

»Wenn man die Versuchsbedingungen ändert — und gerade diesen Zweck habe ich als Mitarbeiter des Herrn Bird verfolgt —, so weichen die Ergebnisse von denen, welche die »Orthodoxen« angeben, vollständig ab. In unserem Apparate legt sich die Oberfläche der Kathode gegen das Diaphragma und der Kapillarraum dazwischen ist mit kaustischem Natron gefüllt (ich erinnere noch einmal daran, dass das Natron sich erst dann in Karbonat verwandelt, wenn es diesen Kapillarraum verlassen hat). Unter diesen Bedingungen haben unsere Versuche im Laboratorium uns einen Ertrag von 92 pCt. gegeben. Bei einem längeren Experiment war der durchschnittliche Ertrag 80 pCt. und bei einem andern hat er 85 pCt. erreicht. Schliesslich ging bei einigen besonderen Fällen das Ergebnis über 92 pCt. hinaus. Die geringen Erträge, welche gegen die Theorie zu sprechen scheinen, werden durch Naturerscheinungen hervorgerufen, welche der orthodoxen Hypothese durchaus fremd sind, und deren genaue Prüfung den Rahmen, welchen ich dieser einfachen Bemerkung geben will, überschreiten würde.«

»Bei der Analyse, des an der Anode entwickelten Gases fand ich immer einen Gehalt an Chlor von wenigstens 97 pCt., welcher in gewissen Fällen sogar 100 pCt. erreichte. Es handelt sich hierhei nicht um vereinzelte Experimente, die sich auf einige kg Kochsalz erstrecken, sondern um eine grosse Zahl von Versuchen, die sich bisweilen auf mehrere Tonnen erstreckten und 5 Jahre hindurch gemacht wurden. Sollen wir nun diesen Angaben zufolge an die orthodoxe Hypothese glauben oder sollen wir die ketzerischen Experimente annehmen?«

»Ich will durchaus keine neuen Hypothesen gründen, noch mich dazu hergeben, bis jetzt noch unbekannte physikalisch-chemische Phänomene zu verbreiten. Aber da ich gezeigt habe, dass besagte Hypothese anstatt die Ergebnisse meiner Untersuchungen zu erklären, ihnen nur einfach und deutlich widerspricht, so bin ich gezwungen, eigene Vermutungen für mich anzunehmen und wenn sie mir auch nur als Führer bei meinen weiteren Untersuchungen dienen sollten.«

»Diese Vermutungen habe ich wie folgt zusammengefasst:

1) Die Wanderung der Jonen ist nicht wechselseitig sondern einseitig.
2) Das Anion ist nur ein übrigbleibendes Produkt, welches sich von dem Kathion abscheidet, wenn dieses nach der Berührung mit der Anode von letzterer abgestossen wird.
3) Die Kathode ist nur ein unthätiges Hindernis, gegen welches das letzte Kathion der Molekülkette geschleudert wird, und diese Kathode äussert auf das Anion keine treibende Kraft.
4) Ist es nicht notwendig, dass das Kathion nach der ganzen Länge der elektrolytischen Kette sich immer mit derselben Art Anion vereinigt. Um nur ein Beispiel anzuführen, geht die elektrolytische Zersetzung des Chlornatriums, wenn ein Teil der Kette aus kaustischem Natron besteht, ebensoleicht von statten, als wenn diese Kette einzig und allein aus Chlornatrium gebildet ist. Es genügt, wenn noch etwas Chlorid mit der Anode in Berührung bleibt.«

»Mein so sehr bedauerter Mitarbeiter und ich selbst, wir haben zu allererst die orthodoxe Hypothese angenommen. Die Annahme hat uns so viel eingetragen, dass wir keine Fortschritte machten, bis wir uns eines Tages, indem wir die herrschenden Ansichten über den Haufen warfen, gewissenhaft die greifbaren Ergebnisse unserer eigenen Forschungen zu erklären suchten. Bis jetzt erkenne ich noch nichts, was imstande wäre, die Hypothese einer einseitigen Wanderung zu vernichten, vorausgesetzt natürlich, dass man allen physikalischen Kräften, welche bei der Elektrolyse mitspielen, Rechnung trägt. Moge mir der geringste Umstand die Falschheit dieser Hypothese beweisen, und ich werde meinen Irrtum sofort eingestehen.«

PATENTBESPRECHUNGEN.

Flachspulengalvanometer. — Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M. D. R. P. 95779.

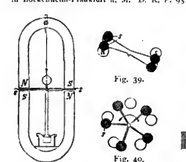


Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40.

Um auch bei grösseren Ausschlägen eine nahezu gleichmässige Empfindlichkeit zu erzielen, sind, wie Fig. 39 zeigt, jedem Felde, dessen Kraftlinien parallel zur Achse verlaufen, mehrere Spulen *s* zugeordnet, die nach einander in das Feld eintreten. Oder aber man gruppiert (Fig. 40) mehrere Felder im Kreise und ordnet jedem eine Spule derart zu, dass sie nicht gleichzeitig, sondern nach einander in ihre Felder zu liegen kommen. Ebenso könnte man einen Ringmagneten mit neutraler Zone und ein Spulenpaar in derartiger Stellung anwenden, dass sich gleichzeitig die eine Spule von der neutralen Zone zum Pol und die andere vom Pol zur neutralen Zone bewegt.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Marschner & Co. in Berlin. — D. R. P. 95787.

Der wirksamen Masse werden als Bindemittel Bernstein, welcher in einer heissen Mischung von Alkohol und Terpentinöl gelöst ist, oder andere, ähnlich zusammengesetzte fossile Harze zugesetzt.

Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen. — Otto Arlt in Görlitz. — D. R. P. 95791.

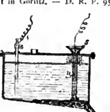


Fig. 41.

Das die Elektroden bildende flüssige Material (z. B. Quecksilber oder geschmolzenes Metall) wird ohne Unterlage frei in den Elektrolyten aufsteigen oder durch ihn herabfallen gelassen, wobei seine Bewegungsrichtung durch die Art des Eintritts in den Elektrolyten verändert werden kann. So z. B. lässt man das flüssige Material aus einem mit Siebboden versehenen Behälter *s* in beliebig geformten Strahlen *n* fortwährend in den Apparat einströmen; die Stromzuleitung taucht dann in das in dem Behälter *s* stets befindliche und fortwährend einströmende Material. Bei der Benutzung von Kochsalz als Elektrolyt und von Quecksilber als das flüssige Kathodenmaterial wird das Quecksilber beim Passieren des Apparates Natrium aufnehmen und kann es dann ausserhalb des Apparates an Wasser o. dgl. wieder abgeben, um von neuem den Apparat zu durchfliessen.

Apparat zur Herstellung von Röhren durch elektrolytische Metallniederschläge. — John Oliver Surtees Elmore in Kapurthala, Punjaub, Indien. D. R. P. 95857.



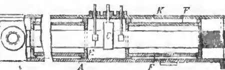


Fig. 42.

Der Kern oder Dorn *D*, auf dem durch den elektrischen Strom Metall niedergeschlagen wird, befindet sich in einem trogartigen, durch einen Deckel *K* verschliessbaren Behälter *A*, durch den der Elektrolyt mittelst einer Pumpe o. dgl. beständig zirkulieren gelassen wird. Der Strom wird dem als Kathode dienenden Kerne *D* durch Kontakte *C* zugeführt, während durch Glättwerkzeuge *E* eine Glättung des auf dem Kerne sich niederschlagenden Metalles in bekannter Weise bewirkt wird. *F* sind die Anoden, die aus dem niederzuschlagenden Metall bestehen.

Während des Niederschlagsprozesses erhält der Kern *D* ausser seiner Drehbewegung eine Bewegung in der Längsrichtung. Sollen sehr lange Rohre hergestellt werden, so können mehrere der Behälter *A* hinter einander angeordnet werden, die dann von dem herzustellenden Rohre nach einander passiert werden. An den beiden Stirnseiten sind die Behälter mit geeigneten Stopfbüchsen versehen, die sich dicht um den Dorn *D* legen.

Elektrisches Messgerät. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin. — D. R. P. 95953.

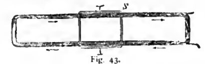


Fig. 43.

Symmetrisch zur Drehungsachse der beweglichen Spule *S* sind zwei Windungssysteme so angeordnet, dass sie halbkreisförmig ausgebildet sind und sich gegenseitig

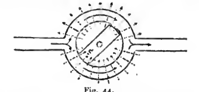


Fig. 44.

zu einem Kreise ergänzen. Bei Stromdurchgang sind daher die Ströme in Bezug auf ihre lineare Richtung

gleichgerichtet, in Bezug auf die Kreisrichtung laufen sie jedoch in einander entgegengesetztem Sinne, so dass ein radiales Feld erzeugt wird wie bei der Anordnung des Hauptpatents.

Pressverfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — Baptist Klüppel in Hagen i. W. — D. R. P. 96019.

Das Pressen von Elektrodenplatten mit zylindrischen oder prismatischen Erhöhungen erfolgt mittelst Pressplatten, deren Bohrungen nicht durch die ganze Platte gehen. Hierdurch wird erreicht, dass die in den Höhlungen der Pressplatte befindliche Luft beim Beginn des Pressens abgeschlossen und im weiteren Verlauf des Pressens derartig komprimiert wird, dass nach erfolgter Pressung ihre Expansionskraft genügt, die Trennung des Werkstücks von der Pressplatte herbeizuführen.

Elektrolysierapparat mit Quecksilberkathode. — Henri Pierre Marie Brunel in Besançon, Doubs, Frankreich. D. R. P. 96120.

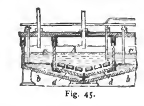


Fig. 45.

Der Apparat besteht aus zwei in einander angeordneten Kufen *A* und *C* mit trichterförmig geneigten Böden *d* bezw. *b*, deren Zwischenraum von dem als Kathode dienenden Quecksilber ausgefüllt wird, so dass das an dem porösen Boden *d* der inneren Kufe *A*, welche die Anode enthält, sich bildende Amalgam beständig an diesem an der Seite emporsteigt, woselbst es entweder einer sofortigen Zerlegung (z. B. durch Wasser) unterliegen oder durch eine Rohrleitung direkt abgeleitet werden kann.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. L. 11 520. Akkumulatorplatte. — Dr. Lehmann & Mann, Berlin.

Kl. 21. M. 14 885. Verfahren zum Aufbau von primären oder sekundären galvanischen Elementen; Zus. z. Pat. 83 627. — C. L. R. E. Menges, Balistraat, Haag, Holl.

Kl. 21. H. 19 255. Isolierender Träger für die Elektroden galvanischer Elemente. — Hydra-Werke Krayn & König, Berlin, Oranienburgerstr. 5.

Kl. 21. H. 19 450. Galvanische Batterie mit Zuführung neuer und Abführung der erschöpften wirksamen Masse. — Henry Kasper Hess, New-York, 107 South Avenue Syracuse.

Kl. 40. E. 5719. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. Georg Eschelmann, Mannheim.

Kl. 40. W. 13 881. Elektrischer Ofen. — C. L. Wilson, Ch. Muma, J. W. Unger, H. Schneckloth, A. P. Brusius und J. C. Kuchel, Holstein, Cty. of Jowa, V. St. A.

Kl. 75. K. 11 743. Doppelpolige Elektroden. — Dr. Carl Kellner, Hallein.

Ertheilungen.

Kl. 40. 98 708. Elektrischer Ofen. — Ch. Sch. Bradley, New-York.

Kl. 40. 98 766. Schmelzgefäss zur Elektrolyse geschmolzener Salze. — G. Hanekop, Altena i. W., Hünengraben 2.

Kl. 48. 98 767. Kathode für die Herstellung von Hohlspiegeln. — The Reflector Syndicate Limited, London.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 12. 95 829. Beweglicher, hohler, ein Zirkulieren des Elektrolyts ermöglichender Elektrolytträger. — Bernhard Fröhlich, Leipzig-Reudnitz.

Kl. 21. 94 939. Sammlerplatte mit an Längsrippen sich abwechselnd in gleichen Abständen wiederholenden Läppchen. — Hans Klippe, Berlin, Elsasserstr. 26.

Kl. 21. 96 964. Akkumulator mit Fassungen zur Aufnahme von Glühlampen und mit drei Klemmen, bei welchem nach Wahl von je zwei Klemmen eine Ladung mit Starkstrom durch die Glühlampen oder eine Entladung unter Umgehung der Glühlampen erfolgt. — Albert Wagner, Merseburg.

Kl. 21. 94 977. Elektrodenplatte mit Rippen, deren Verlängerungen sich kreuzen würden. — Juhl & Söhne, Berlin.

Kl. 21. 95 117. Aus einem Drahtstück gewickelte, federnde Verbindungsklemme zur Verbindung der Drahtleitung mit den Elementen. — H. Helmer, Münster i. W., Bäckergasse 5.

Kl. 21. 95 351. Eine für nach G.-M. Nr. 42 110 geschützte Masseträger für Akkumulatoren bestimmte, aus den Trägern entsprechend geformten Matrizen und in diese passenden, von Perforierstiften durchzogenen Pressplatten bestehende Pressvorrichtung. — Moriez Engl, Wien.

Kl. 11. 95 499. Zink-Kupfer-Element ohne Thonzelle, gekennzeichnet durch mehrere im Glase herabhängende, mittels Unterlagschienen mit dem gemeinschaftlichen Poldraht verbundene Zinkplatten. — L. Thiemann, Halle a. S., Merseburgerstr. 165.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 6. 1. September 1898.

GEWINNUNG VON BERYLLIUM DURCH ELEKTROLYSE. — BERYLLIUMLEGIERUNGEN

Von *Paul Lebeau* (Paris).

Die verschiedenen bisher in Anwendung gebrachten Verfahren zur Gewinnung von Beryllium beruhten alle auf der Einwirkung der Alkalimetalle auf Halogenverbindungen des Berylliums. Einige Versuche, das Metall auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, sind indess zu verzeichnen. Nilson und Peterson[1]) waren nicht im stande, das Chlorid zu zerlegen und gelangten zu der Erkenntnis, dass es ein Nichtleiter sei. Borchers[2]) giebt an, das Berylliumammoniumchlorid durch einen Strom von 5000 Ampères zerlegt, und so das freie Metall erhalten zu haben; er macht jedoch keinerlei Mitteilung über die Eigenschaften des Metalles. Warren[3]) endlich behauptet, Beryllium im Grossen durch Elektrolyse von Bromberyllium mittelst eines Stromes von 8 Ampères bei 12 Volts dargestellt zu haben. Das Metall befinde sich gegenwärtig in Form eines Kunstgegenstandes im Besitz des Emirs von Afghanistan. Das von Warren verwendete Bromid dürfte unrein gewesen sein, da nach meinen Versuchen die Halogensalze des Berylliums auch in geschmolzenem Zustande den Strom nicht leiten.

Von den Chlor-, Brom- und Jodsalzen war dies schon früher so ziemlich bekannt; das Fluorid, welches nur wenig bekannt war, konnte vielleicht einige Vorteile bieten. Das Salz, dessen Herstellung in völlig reinem Zustande mir gelungen war, schmilzt sehr leicht zu einem völlig klaren Bade, welches aber leider den Strom nicht leitet.

Durch Zusatz von Fluornatrium oder Fluorkalium kann man es leitend machen und aus dem gebildeten Doppelsalze das Beryllium durch Elektrolyse abscheiden.

Diese Doppelsalze kann man auch auf andere Weise rein darstellen. Man löst die theoretische Menge reines Berylliumhydroxyd in überschussiger reiner 30prozentiger Flusssäure und trägt in die Lösung die gewogene Menge Alkalikarbonat in kleinen Portionen unter Kühlung ein. Das Salz krystallisiert im Augenblick seiner Bildung aus. Man lässt die Krystalle abtropfen und wäscht mit Eiswasser.

Diese Salze schmelzen sehr leicht zu einer klaren Flussigkeit, die den Strom sehr gut leitet. Ich verwendete als Elektrolyt successive die Natrium- oder Kaliumverbindungen, die den Formeln $BeF_2 \cdot 2MF$ und $BeF_2 \cdot MF$ entsprechen. Man kann sogar den Prozentgehalt an Beryllium bedeutend steigern, ohne der Schmelzbarkeit und Leitfahigkeit des Produktes Eintrag zu thun.

Die Elektrolyse geschicht am bequemsten in einem Nickeltiegel, welcher als negativer Pol dient; als positive Elektrode verwendet man Kohle in Platten-, oder Stäbchenform.

[1]) Annales de Chimie et de Physique 5. Serie XIV. 426.

[2]) Borchers, Zeitschrift für Elektrochemie 1895.

[3]) Chemical News 4. L. XXII. 310.

Zunächst schmilzt man das Salz über einem Bunsenbrenner und schliesst hierauf den Strom. Die Masse bleibt auch ohne weiteres Erhitzen schmelzflüssig. Es empfiehlt sich, eine allzugrosse Temperatursteigerung zu vermeiden und beginnende Rotglut nicht zu überschreiten.

Ich verwendete einen Strom von 20 Ampères bei 80 Volts.

Man wäscht nach Beendigung der Elektrolyse so rasch als möglich zur Entfernung des leicht löslichen überschüssigen Fluorides mit Wasser und findet im Tiegel, der nicht angegriffen wird, ein nicht haftendes metallisches, ganz aus reinem, krystallisiertem Beryllium bestehendes Gewebe. Man wäscht noch mit absolutem Alkohol und trocknet im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid.

Die Analyse ergab:

Beryllium	99,53	99,73	99,81

Reines Beryllium besteht aus lebhaft metallisch glänzenden hexagonalen Krystallen, die zuweilen aneinanderhängen oder säulenförmig übereinandergeschichtet sind. Man kann aus diesen Krystallblättchen durch Zusammenpressen im Stahlmörser kleine widerstandsfähige Pastillen herstellen, die Aussehen und Glanz von gehämmertem Metall besitzen.

Das krystallisierte Beryllium hat die Dichte 1,73 bei 15° C. und zeigt eine ziemliche Reaktionsfähigkeit.

An trockener Luft verändert es sich nicht, in Sauerstoff entzündet es sich in fein verteiltem Zustand unter lebhafter Feuererscheinung. In der Flamme eines Bunsenbrenners verbrennt es unter Funkensprühen.

Fluor, Chlor und Brom wirken unter Feuererscheinung und Bildung der entsprechenden Halogenverbindungen ein; Jod reagiert schwieriger.

Verdünnte Säuren und Alkalien lösen rasch unter Wasserstoffentwicklung.

Konzentrierte Schwefelsäure wird sehr leicht reduziert, rauchende Salpetersäure dagegen wirkt nur oberflächlich ein, die gasförmigen Halogenwasserstoffe reagieren in der Wärme unter Feuererscheinung

Beryllium vermag sich mit verschiedenen Metallen zu Legierungen zu vereinigen.

Ersetzt man bei der Anordnung zur elektrolytischen Gewinnung von Beryllium den Nickeltiegel durch einen solchen aus Kohle, bringt in denselben das zu legierende Metall und darüber eine Schicht Doppelsalz, erhitzt bis zum Schmelzpunkte des Metalles, und schliesst dann den Strom, so geht die Elektrolyse sehr regelmässig von statten und man erhält eine ganz reine Berylliumlegierung.

Solche Legierungen können indess auch auf anderem Wege, im elektrischen Ofen, erhalten werden.

Während es unmöglich war, durch Erhitzen von Beryllerde mit überschüssiger Kohle oder von Berylliumcarbid mit Berylliumoxyd im elektrischen Ofen zum Metall zu gelangen, konnte ich bei Reduktion des Berylliumoxydes in Gegenwart eines anderen Oxydes oder Metalles Berylliumlegierungen darstellen. Auf diesem Wege erhielt ich Legierungen von Beryllium mit den gewöhnlichen Metallen und auch mit schwer schmelzbaren Metallen, wie Chrom, Molybdaen und Wolfram.

Als Beispiel will ich die Darstellung der Kupferlegierung eingehender beschreiben.

Erhitzt man ein Gemenge von Kupferoxyd, Berylliumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen, so erhält man eine gutgeschmolzene Legierung der beiden Metalle.

Zur Erzielung eines guten Resultates muss man von einer möglichst innigen Mischung ausgehen. Man löst zu diesem Behufe die gewogenen Mengen der Oxyde in Salpetersäure, verdampft die Lösung und glüht das zurückbleibende Gemenge der Nitrate, wodurch die innigst mögliche Mischung der Oxyde erreicht wird.

Ich verwendete folgende Mischungen:

	I.	II.
Beryllerde	25 g	25 g
Kupferoxyd	50 »	190 »
Kohle	10 »	25 »

Dieselben wurden in einem Tiegel im elektrischen Ofen 5 Minuten lang bei 900 Ampères und 45 Volts erhitzt. Im ersten Falle erhielt ich 45 g, im zweiten 142 g Legierung, eine Ausbeute, die anch bei späteren ähnlichen Versuchen ziemlich konstant blieb.

In ihrem Aussehen sind die Schmelzen nicht sehr verschieden. Man kann sie mit dem Hammer zerschlagen, die Bruchfläche ist rosenrot und erinnert an die von Rohkupfer. Diese Farbung ist indes nicht die wirkliche Färbung der Legierung, denn bei mikroskopischer Untersuchung erscheint das Produkt nicht homogen. Durch Erhitzen kann man daraus eine verhältnismassig leicht schmelzbare, hellgelbe fast weisse Legierung von grosser Reinheit abscheiden, deren Berylliumgehalt bei meinen Versuchen kein konstanter war. Nach einer solchen Art Abtreibung hinterbleibt ein roter Krystallkuchen, bestehend aus Beryllerde und einer Berylliumoxyd-Kupferoxyddoppelverbindung.

Man könnte eventuell dessen Bildung vermeiden durch Arbeiten mit überschüssiger Kohle und Verlängerung der Dauer des Erhitzens. Es bleibt aber dahingestellt, ob man damit etwas erreichen würde, da man dann wieder mehr Berylliumcarbid erhält, und der grösste Teil des Kupfers verflüchtigt wird. Man thut besser daran, die reine Legierung durch Umschmelzen des Rohproduktes im Perrot'schen Ofen abzuscheiden. Ich erhielt auf diese Weise Legierungen mit 5 bis 10 Prozent Beryllium.

Die Legierungen mit einem nahe bei 10 Prozent liegenden Gehalt sind hellgelb, fast weiss.

Die fünfprozentigen Legierungen sind eher gelb; sie lassen sich leicht feilen, polieren und warm oder kalt hämmern. An der Luft oxydieren sie sich nicht; in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre laufen sie an; in Salpetersäure sind sie leicht löslich.

Man kann, von diesen Legierungen ausgehend, leicht solche mit weniger Beryllium darstellen, indem man sie mit einer bestimmten Menge Metall zusammen schmilzt.

Ein halbes Prozent Beryllium modifiziert das Aussehen von Kupfer bereits merklich und verleiht ihm eine grosse Sonorität. Eine Legierung mit 1,32 Prozent Beryllium ist goldgelb und besitzt einen wunderschönen Klang. Sie lässt sich leicht feilen und schmieden.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, dass es mir gelungen ist, durch Reduktion von Fluorberyllium mittelst Magnesiumlegierungen im Perrot'schen Ofen Beryllium in das mit dem Magnesium legierte Metall einzuführen und durch Wiederholung der Operation mit neuem Fluorberyllium schliesslich reine Berylliumlegierungen zu erhalten.

ÜBER DIE BERECHNUNG DER LEITUNGSFÄHIGKEIT WÄSSERIGER LÖSUNGEN, WELCHE DIE CHLORIDE VON NATRIUM UND BARIUM ENTHALTEN.

Von *F. C. Mc. Kay.* B. A.

Der Zweck dieser Untersuchung war, die Möglichkeit nachzuweisen, dass man die Leitungsfähigkeit von gemischten Lösungen der Chloride des Natriums und Bariums mit Hilfe der Dissociationstheorie der elektrolytischen Leitung berechnen kann. Sie wurde auf die Veranlassung des Professors T. G. Mac Gregor hin vorgenommen und in den physikalischen und chemischen Laboratorien des Dalhousie College durchgeführt.

Die Art und Weise der Berechnung ist in einer von Prof. MacGregors Abhandlungen vollständig beschrieben. Es mag hier genügen, festzuhalten, dass es möglich ist, durch eine graphische Behandlung der Verdünnungen und Ionenkonzentrationen einiger Reihen einfacher Lösungen der beiden Elektrolyte, die Stärke der Verdünnung jedes einzelnen Salzes in dem Teile der Mischung, welcher von ihm allein ausgefullt gedacht werden kann, und gleichzeitig den gemeinschaftlichen Wert der Ionenkonzentration der Elektrolyten in ihren einzelnen Regionen zu finden. . Sind diese gefunden, so geben ihre Produkte die Ionisierungskoeffizienten in der Mischung und die Leitungsfähigkeit der Mischung, wird dann erhalten aus dem Ausdruck der Dissociationstheorie für die Leitungsfähigkeit, nämlich:

$$k = \frac{1}{p\,(v_1 + v_2)}\,(a_1\,n_1\,v_1\,\mu_{\infty 1} + a_2\,n_2\,v_2\,\mu_{\infty 2})$$

wobei die Werte a die Ionisierungskoeffiizienten der Elcktrolyten in der Mischung, die Werte n die Konzentrationen der Einzellösungen (in Grammaquivalenten pro Liter), die Werte v die Volumina der Einzellösungen, die Werte μ_∞ die spez. Molekularleitungsfähigkeiten (d. i. pro Grammaquivalente) bei unendlicher Verdunnung der Elektrolyten in der Mischung und p das Verhältnis des Volumens der Mischung zu der Summe der Volumina der Einzellösungen bezeichnete. Der Rechnungsvorgang wird erst dann genauer beschrieben werden, wenn die experimentellen Bestimmungen mitgeteilt sein werden.

Um die experimentellen Daten, welche bei der Berechnung notwendig sind, zu erhalten, ist es notwendig, eine lange Reihe von Lösungen jedes einzelnen Salzes herzustellen

und ihre Leitungsfähigkeit zu messen. Die Volumina der Einzellösungen vor dem Mischen müssen bekannt sein, und in Fällen, wo eine grössere Volumänderung beim Mischen auftritt, müssen die Dichtigkeiten der einzelnen Lösungen und der Mischung ermittelt werden. Die Bestimmungen dieser Dichtigkeiten müssen gleichzeitig erfolgen.

Reinheit der Salze.

Von den zur Verwendung gelangten Salzen wurde das Natriumchlorid von Merck, das Bariumchlorid von Eimer & Amend in New-York geliefert. Das erstere wurde sowohl auf Metalle der Alkali und Erdalkaligruppe hin untersucht als auch auf Eisen. Von diesen wurde aber keine Spur wahrgenommen. Das Bariumchlorid wurde gepruft, indem man es in einer Bunsenflamme erhitzte. Bei dieser Untersuchung wurden keine Unreinigkeiten entdeckt. Ein weiterer Beweis dafür, dass die Salze zu dem beabsichtigten Zwecke ausreichend rein waren, ergab sich aus dem Vergleich der Leitungsfähigkeiten mit den Werten von Kohlrausch, wie im weiteren Verlauf dieser Schrift gezeigt ist. Ueberdies wurden alle zu dem hier beschriebenen Experimente verwendeten Salze von dem Verfasser noch einmal umkrystallisiert.

Reinheit des Wassers.

Das Wasser, welches zur Herstellung der Lösungen diente, wurde so prapariert, dass man Kaliumhydroxyd (ungefähr 1 Gramm pro Liter) zu gewöhnlichem destilliertem Wasser hinzufügte und in einem verzinnten Kupferkessel von neuem destillierte und das Destillat in einer Kühlschlange aus Weissblech auffing. Die Leitungsfahigkeit des Wassers vor der Versetzung mit Kaliumhydroxyd war ungefahr 1.87 ausgedruckt als 10^{-10}faches der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° C. Nach der Destillation schwankte die Leitungsfähigkeit zwischen 1,1 und 0,95. Letzteres war der Wert für das Wasser, welches für sehr verdünnte Lösungen gebraucht wurde.

Bei den früheren Experimenten dieser Art wurde das Wasser nach Methoden gereinigt, die einer Abhandlung von G. A. Hulett*) entnommen sind. Jedoch an Stelle der Platinröhre, welche er verwendete, um den Wasserdampf zu kondensieren, wurde eine Weissblech-Röhre benutzt. Ausserdem wurde im allgemeinen nur die zweite von ihm beschriebene Destillation ausgeführt, indem gewöhnliches destilliertes Wasser von einer Leitungsfähigkeit von 1.87 mit $Ba(OH)_2$ (50 ccm einer gesättigten Lösung von 2 Litern) behandelt wurde. Das auf diese letzte Weise destillierte Wasser hatte eine Leitungsfähigkeit von ungefähr 1,11.

*) Journal of Physikal Chemistry Vol. I No. 2.

Methoden zur Herstellung der Lösungen.

Der allgemeine Weg, welcher eingeschlagen wurde, um eine Reihe von Lösungen irgend eines Salzes herzustellen, war der, starke Lösungen mittels Pipetten und Massfläschchen zu verdünnen. Zum Messen der Volumina starker Lösungen hatten die Pipetten selten weniger als 30 eem Inhalt. Die Flaschen waren, wenn die Salzlösung und das hinzugefugte Wasser gut durcheinander gemischt waren und die Temperatur von 18° C oder nahezu diese Temperatur erreicht hatten, bis zum Strich gefullt. Das Kalibrieren der Flaschen und Pipetten wird in einem späteren Kapitel beschrieben werden. Von 2 oder 3 auf diese Weise hergestellten Lösungen von mittleren Konzentrationen wurden Analysen gemacht und daraus die Konzentrationen der anderen Lösungen irgend einer Reihe bestimmt.

Um Lösungen mit geringeren Konzentrationsdifferenzen zu bekommen, als wie sie gewöhnlich nach der obigen Methode erhalten werden, wurde eine bekannte Menge einer der Lösungen einer Reihe, gewöhnlich ein Volumen von 100 ccm, in die trockene Leitungszelle gebracht und durch allmähliches Eintragen von Wasser bis zu der nächsten Lösung in der Reihe verdünnt. Es wurden gewönlich 5 ccm 4 oder 5 mal von einer Pipette hinzugefügt. War überall Wasser hinzugefügt und die Flüssigkeit gut durchgemischt, so wurde die Messung der Leitungsfähigkeit vorgenommen. Von der letzten Lösung wurde auch eine Analyse gemacht, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt war. In diesem Falle wurde angenommen, dass die Volumvergrösserung der Lösung gleich dem Volumen des hinzugefügten Wassers sei. Bei den stärkeren auf diese Weise hergestellten Lösungen war das Zusammenschrumpfen in dem zusammengesetzten Volumen von Lösung und Wasser, wie schon bei der experimentell bestimmten Konzentration der letzten Lösung ersichtlich, gleichmässig unter die dazwischenliegenden Verdunnungen verteilt. Wie aus dem Verlauf der Kurven zu schliessen ist, welche die Leitungsfähigkeit und Konzentration darstellen, waren gute Resultate auf diesem Wege bis hinauf zu einer Konzentration von 0,6 Grammäquivalenten pro Liter zu erzielen. Ueber jene Konzentration hinaus wurden die Lösuugen, welche notwendig waren, um Daten für die Berechnung zu bekommen, ausserhalb der Zelle prapariert. Zwei Reihen von Lösungen, welche in der Zelle gemacht wurden, in welcher

die Konzentrationen der letzten Lösungen berechnet wurden, indem ihr Leitungsvermögen mit demjenigen anderer Lösungen von annähernd derselben und bekannten Konzentration verglichen wurde, wurden benutzt, um ein Bild von dem Verlauf der Leitungsfähigkeitbezw. Konzentrationskurven zwischen 0,7 und 1 Grammäquivalent pro Liter zu geben, aber in keiner der berechneten und am Ende tabellarisch aufgezeichneten Mischungen erfordert die Bestimmung der Ionisierungskonffizienten diese Teile der Kurven.

Um innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen die Richtigkeit der Annahme, dass bei verdünnten Lösungen die Volumina durch das Volumen des zugefügten Wassers vermehrt werden, zu beweisen, machte ich von Kohlrausch' und Hallwachs' Beobachtungen des spez. Gewichts von Natriumchloridlösungen *) Gebrauch. Für Lösungen, deren Konzentration nicht grösser als 0,2 Grammmoleküle pro Liter ist, kann das spez. Gewicht bis auf 5 Dezimalstellen dargestellt werden durch die Gleichung

$$s = 1 + .04244\,m - .003\,m^2$$

wobei s das spez. Gew. bei 18° C und m die Konzentration in Grammmolekülen pro Liter bedeutet. Die folgende Tabelle ist ein Vergleich der nach dieser Gleichung erhaltenen Werte mit denen von Kohlrausch und Hallwachs.

m	s (aus der Formel)	s (K. & H.)
.2	1.008368	1.008358
.1	1.004214	1.004202
.05	1.002115	1.002111

Setzt man dann für die erste Konstante in der Formel k, für die zweite l, für das Wassergewicht in Gramm W, für das durch a, den Betrag des Molekulargewichtes der Substanz (in diesem Falle 58.5), dividierte Gewicht des Salzes w, und für die Dichtigkeit des Wassers bei 18° C D, so erhalten wir

$$\frac{W + a\,w}{D\,.\,v} - 1 = \frac{k\,.\,w}{v} + \frac{l\,w^2}{v^2},$$

differentiiert man dann noch v, so ist, da w eine Konstante ist

$$\frac{dv}{dW} = \frac{1}{D\left(1 - l\frac{w^2}{v^2}\right)} = \frac{1}{D\,(1 - l\,m^2)}$$

woraus in dem obigen besonderen Fall wird

$$\frac{1}{D\,(1 + .003\,m^2)}$$

*) Wied. Ann. 53 (1894) p 19.

Wenn also m so klein ist, dass man $l\,m^2$ vernachlässigen kann, so ist die Volumen-Vergrösserung der Lösung gleich dem Volumen des zugefügten Wassers, denn in diesem Falle ist

$$\frac{1}{D}\frac{dv}{dW} = 1$$

Kalibrierung der Flaschen, Pipetten und Büretten.

Die Flaschen wurden in der Weise kalibriert, dass sie zunächst leer gewogen und dann mit destilliertem Wasser von bekannter Temperatur bis zum Strich gefüllt wurden. Der Fehler beim Kalibrieren einer 250 ccm enthaltenden Flasche wurde durch eine grosse Zahl von Messungen auf wahrscheinlich .03 % bestimmt. Zur Herstellung der Lösungen wurden keine Flaschen benutzt, welche weniger fassten als 200 ccm.

Mit den Pipetten wurde bei bekannter Temperatur das Wassergewicht, welches sie abgaben, ermittelt. Hierbei wurde die Ausflussöffnung immer an die Gefässwand gelegt und die nach dem Ausfliessen in der Spitze zurückbleibende Flüssigkeit durch einmaliges scharfes Hineinblasen entfernt. Die auf diese Weise abgegebene Wassermenge konnte auf ungefähr .005 ccm bestimmt werden.

Die zur Verwendung gelangten Büretten enthielten 50 ccm und waren in Zehntel ccm eingeteilt. Um sie genau zu kalibrieren, wurde es für nötig erachtet die Länge der Röhre für je 2 ccm und in einigen Fällen für kleinere Volumina zu bestimmen. Diese Bestimmungen wurden sehr oft gehemmt, dadurch dass die Wasservolumina zwischen sehr verschiedenen Punkten der Röhre gewogen wurden. Es konnten Ablesungen bis .01 ccm gemacht werden und die Kalibrierungen waren, wenn nicht ganz, so doch nahezu bis zu dieser Genauigkeit ausgeführt. Bei ihrer Benutzung zu Analysen wurden Volumina von 30 ccm oder darunter abgegeben.

Analysen.

Die Stärke der NaCl-Lösungen wurde durch volumetrische Bestimmung des Chlors nach Mohrs Methode ermittelt. Viele von denselben, besonders die stärkeren wurden auch in der Weise hergestellt, dass man das trockene NaCl, welches in kalibrierten Flaschen in einem Exsikkator untergebracht wurde, wog, und mit Wasser versetzte. Die $BaCl_2$-Lösungen wurden durch Fällen des Bariums mittels Na_2SO_4 analysiert. Das

Bariumsulfat wurde in Filtern aufgefangen und die Menge desselben auf gewöhnliche Weise ermittelt. In vielen Fällen wurde auch der Inhalt an Chlor in dem Filtrat volumetrisch bestimmt.

Die volumetrischen Analysen waren nicht so genau wie die durch Wiegen ermittelten, denn der Fehler der ersteren stieg bisweilen bis auf 0,5 %, während er im allgemeinen bei den direkten Analysen des Chlors 0,1 oder 0,2 % betrug.

Messungen der Leitungsfähigkeit.

Die Leitungsfähigkeit der Lösungen, deren Stärke auf diese verschiedenen Arten bestimmt worden war, wurde nach Kohlrausch's Telephonmethode gemessen. Der Brückendraht aus deutschem Silber bestehend wurde in tausend Teile geteilt, welche ihrerseits leicht mit dem Auge in Zehntel zerlegt werden konnten. Von den 4 Platinwiderständen in dem Instrument von 1000, 100, 10 und 1 Ohm wurden nur die ersten beiden benutzt. Für dieselben wurde von Queen & Co. in Philadelphia eine Genauigkeit von $\frac{1}{50}$ % garantiert. Mehrere Lösungen wurden mit diesen beiden Widerständen verglichen und der Unterschied zwischen den so gemessenen Leitungsfähigkeiten lag innerhalb der Fehlergrenzen.

Zur Aufnahme der Lösungen während der Messung des Leitungsvermögens, wurden 2 Zellen von verschiedenem Typus benutzt. Die eine hatte die Gestalt einer U-Röhre, deren mittlerer Teil ungefähr $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser und 5 Zoll Länge besass, während die beiden Schenkel je einen Durchmesser von $1\frac{3}{4}$ Zoll hatten. Die beiden Elektroden bestanden aus starkem Platin und waren an Platindrähte befestigt, welche durch den Ebonitdeckel der Zelle hindurch gingen. Der Durchmesser der Elektroden betrug $1\frac{1}{4}$ Zoll. Die zweite Zelle war ein zylindrisches Gefäss von $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser. Die Elektroden, deren Durchmesser nahezu eben so gross war, bestanden ebenfalls aus Platin. Die Platindrähte, welche von ihnen ausgingen, waren in Glasröhren eingeschmolzen, in denen sie durch Quecksilber mit den äusseren Drähten leitend verbunden wurden. Die Glasröhren konnten durch Öffnungen, die sich in dem Deckel der Zelle befanden bewegt werden, sodass man die Entfernung zwischen den Elektroden genau einstellen konnte. Bei der gewünschten Einstellung wurden die Röhren mit Siegellack festgehalten. In dieser Zelle konnten die Leitungsfähigkeiten von der am meisten verdünnten Lösung an bis zu einer Lösung von .02 Grammäquivalenten pro Liter für den Fall des Natriumchlorids gemessen werden. Die Anzahl der Lösungen, welche in der ersten Zelle gemessen werden konnten, erstreckte sich von 0.1 bis zu 5 Grammäquivalenten pro Liter. Die Elektroden beider Zellen sind in einer Lösung platinisiert worden, welche 1 g Platintetrachlorid und .008 g Bleiacetat in 30 g Wasser enthielt.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von ungefähr 18° C vorgenommen, fast immer innerhalb eines Temperaturunterschiedes von 0.3 Grad. Am Thermometer konnte man .01 Grad ablesen; es wurde korrigiert durch Vergleichen mit einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin geprüften Normalthermometer. Das Thermometer befand sich in einer besonderen Röhre in dem Bade; und es stellte sich bei mehreren Gelegenheiten heraus, dass, wenn ein anderes Thermometer in der Zelle selbst untergebracht wurde, die Temperatur der Flüssigkeit in der Zelle, von dem in der Röhre befindlichen Thermometer in fast allen Fällen bis auf weniger als 0.1° abgelesen werden konnte. Wo die Messungen nicht bei genau 18° gemacht wurden, wurde eine Korrektur vorgenommen mit Hilfe der in den Berichten*) der British Association in Fitzpatricks Tabelle angegebenen Temperaturkoeffizienten.

Der Brückendraht wurde nach der Methode von Strouhal und Barus kalibriert. Die zu diesem Zwecke verwendeten Widerstände bestanden aus deutschen Silberdrähten, deren Enden an kurze Stücke dicken Kupferdrahtes gelötet waren. Um die Korrektionskurve genauer zu zeichnen, wurde der Draht auf diese Weise in eine Anzahl verschiedener Bruchteile geteilt. Der wahrscheinliche Fehler beim Messen der Leitungsfähigkeit ergab sich, wenn die Ablesung in der Mitte des Brückendrahtes gemacht worden war, aus einer Reihe von Beobachtungen zu ungefähr 0.1 %. Für Lösungen von $BaCl_2$ und NaCl, welche in der erst beschriebenen Zelle gemessen wurden, würde die Ablesung an dieser Stelle des Drahtes erfolgen, wenn die Konzentration ungefähr 0.3 Grammäquivalente betragen wurde. Für Lösungen von 0.5 Grammäquivalenten, bei denen die Ablesung in .64 der Brückenlänge oder ungefähr an dieser Stelle erfolgt, wäre der wahrscheinliche Fehler 0.2 % für normale Lösungen 0.4 %. Mit der Zelle für verdünnte Lösungen, war der

*) Nottingham, 1893.

wahrscheinliche Fehler, wo auch immer die Ablesung vorgenommen worden sein mag, ungefähr 0.6. Hierbei waren andere Ursachen zu Fehlern, z. B. die Änderung der Zellenkapazität, von grösserem Einfluss als die Brücke. Um ein gutes Minimum zu erhalten, war auch eine sehr genaue Angabe für die Induktionsspule nötig, wenn eine sehr verdünnte Lösung in der Zelle war, und das war nicht immer erreichbar.

Die Kapazität jeder einzelnen Zelle wurde bestimmt, indem die Leitungsfähigkeiten der in ihnen gemessenen Lösungen verglichen wurden mit den für entsprechende Lösungen von Kohlrausch angegebenen Werten. Die unten angegebenen Zahlen in den Rubriken für Na Cl und Ba Cl_2 sind die Quotienten der Leitungsfähigkeiten von Lösungen, die in der ersten Zelle gemessen worden waren, durch die spez. Leitungsfähigkeiten entsprechender Lösungen, wie sie von Kohlrausch gemessen worden sind.

Konzentration	Quotient	
	NaCl	$^1/_2$ BaCl_2
5	.2134	—
3	.2119	—
1	.2135	.2148
0,5	.2126	.2131

Das Mittel dieser Quotienten ist .2131. Dieses wurde als Kalibrierungskonstante angenommen und vermittels desselben wurden die Leitungsfähigkeiten der in der ersten Zelle gemessenen Lösungen in Kohlrausch-Einheiten ausgedrückt. Die Kapazität der zweiten Zelle wurde auf dieselbe Weise bestimmt. Es wird sich zeigen, dass diejenigen der obigen Lösungen, welche die meiste Übereinstimmung mit den Werten von Kohlrausch haben, in der Nähe der Brückenmitte gemessen werden konnten, nämlich diejenigen, welche eine Konzentration von 0,5 und 5 Grammäquivalenten pro Liter besitzen.

Beobachtungen an einfachen Lösungen.

Die folgenden Tabellen geben die Konzentrationen und Leitungsfähigkeiten der einfachen Lösungen des N_aCl und B_a Cl_2 an, mit deren Benutzung die Kurven gezeichnet[1]) wurden, welche die Beziehung der Ionenkonzentration zur Verdunnung zeigen. Die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten pro Liter bei 18° C ausgedrückt. Die Leitungsfähigkeiten sind bezogen auf die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° C mal 10^{-8}, die Temperatur war auch 18° C.

Na Cl		$^1/_2$ ba Cl_2	
Konzentration	Leitungsfähigkeit	Konzentration	Leitungsfähigkeit
5.013	2002	2.775	1390.
3.010	1594	2.317	1245.
2.005	1212	2.029	1139.
1.994	1211	.6796	469.8
.9986	693.1	.6404	447.7
.7964	576.3	.6005	424.2
.5979	444.9	.5661	403.7
.5016	380.7	.5060	366.4
.4781	366.3	.4800	349.3
.4383	335.1	.4580	334.7
.4194	323.2	.4016	297.5
.4030	311.3	.3850	287.3
.3360	263.5	.3044	234.2
.2996	237.3	.2747	212.6
.2477	198.7	.2018	160.1
.2177	175.5	.1915	153.3
.2004	162.9	.01113	11.2
.1935	158.3	.00955	9.66
.1818	149.3	.00837	8.54
.01002	9.64	.00744	7.62
.00915	8.78	.00667	6.85
.00839	8.11	—	—
.00775	7.54	—	—
.00672	6.54	—	—

Die Leistungsfähigkeit des zur Herstellung obiger Lösungen benötigten Wassers brauchte nicht mit in Rechnung gezogen zu werden. Das Wasser, welches zur Bereitung der schwächsten N_aCl Lösung gebraucht wurde, besass ein Leitungsvermögen kleiner als 0.2 % von demjenigen der Lösung selbst.

Dichtigkeit.

Wie aus der Formel für die Leitungsfähigkeit einer Mischung von zwei Elektrolyten, welche zu Anfang angegeben, ersichtlich, ist das Verhältnis des Volumens der Mischung zu der Summe der Volumina der Einzellösungen noch erforderlich. Wenn gleiche Volumina gemischt werden, wie es bei den gegenwartigen Bestimmungen der Fall war, so ist dieses Verhaltnis gleich dem Verhältnis der mittleren Dichtigkeit der Einzellösungen zur Dichtigkeit der Mischung. Das Verhältnis kommt im allgemeinen dem

[1]) Siehe den Abschnitt über die Herstellung der Lösungen.

Werte 1 so nahe, dass es vernachlässigt werden kann. Dennoch wurde der Wert desselben für Mischungen von Lösungen mit mehr als 0.2 Grammäquivalenten pro Liter bestimmt.

Bei den untersuchten Mischungen ergab sich die grösste Abweichung von 1 zu .0017. Die Dichtigkeiten der einfachen Lösungen wurden, was das $NaCl$ anbetrifft, aus den Bestimmungen von Kohlrausch und Hallwachs und für das $BaCl_2$ aus dem vorher mitgeteilten Bericht der British Association entnommen. Die Dichtigkeiten der Mischungen wurden von dem Verfasser mit der Ostwald'schen Form des Sprengel'schen Pyknometers ermittelt. Der Fehler konnte ungefähr .0001 betragen.

Herstellung der Mischungen.

Die geprüften Mischungen waren in allen Fällen Mischungen gleicher Volumina. Sie wurden entweder mit derselben Pipette oder mit Pipetten von gleichem Rauminhalt bereitet. Diese wurden mit den zu einander gehörigen Lösungen bei einer Temperatur von 18° C gefüllt und in trockene Flaschen gefüllt.

Rechnungsvorgang.

Bei der Berechnung der Leitungsfähigkeit irgend einer Mischung wurden die Leitungsfähigkeiten und Konzentrationen der Einzellösungen zuerst auf Koordinatenpapier verzeichnet. Von den so erhaltenen Kurven wurden die Leitungsfähigkeiten in regelmässigen Zwischenräumen abgelesen und durch den Wert μ_∞ jenes Salzes dividiert; — hierbei wurden Kohlrausch' Werte gebraucht nämlich für Natriumchlorid 1030 und für Bariumchlorid 1150 —. Die Einheit der Leitungsfähigkeit war dieselbe wie bisher. Die so erhaltenen Quotienten wurden als Werte für die Ionenkonzentrationen angenommen. Diese letzteren, dividiert durch die entsprechenden Verdünnungen wurden zu den Verdünnungen aufgetragen, und aus den so erhaltenen Kurven wurden nach Prof. Mac Gregors graphischer Methode, die gewöhnlichen Werte der Ionenkonzentrationen der Elektrolyten in ihren verschiedenen Regionen in der Mischung und ihre Verdünnungen innerhalb dieser Regionen ermittelt. Die Produkte der letzteren und der ersten Werte ergaben die entsprechenden Ionisierungskoëffizienten. Die Aufzeichnung wurde nach sehr verschiedenen Massstäben ausgeführt, was notwendig war, wenn man alle Kurven so entwerfen wollte, dass Ablesungen bis zu 0.1 °/₀ gemacht werden konnten. Die Berechnung der Leitungsfähigkeit erforderte 3 Ablesungen von den Kurven, welche die Ionenkonzentration und Verdünnung darstellten. Unter der Annahme, dass diese Kurven genau sind, könnte sich der beim Ablesen derselben begangene Fehler auf 0.15 oder 0.2 °/₀ belaufen.

Ergebnisse der Berechnung.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate für die Berechnung der Leitungsfähigkeit der Mischungen. Die ersten zwei Kolumnen

Konzentration		Ionenkonzentration in der Mischung	Verdünnung in der Mischung		Leitungsfähigkeit		
$NaCl$	$\frac{1}{2} BaCl_2$		$NaCl$	$\frac{1}{2} BaCl_2$	berechnet	gemessen	Unterschied in Prozenten
3.012	2.029	1.282	.4439	.3283	1373	1380	—.5
2.007	2.775	1.195	.4886	.3672	1304	1310	—.5
2.007	2.029	1.079	.5580	.4322	1167	1171	—.4
.9986	.3044	.4501	1.601	1.315	474.8	473	+.4
.7964	.3044	.3853	1.903	1.586	407.8	407.6	+.1
.5979	.6404	.4084	1.658	1.574	445.2	444.9	+.1
.4994	.4048	.3128	2.377	2.009	337.7	339.8	—.6
.4994	.3044	.2852	2.641	2.289	307.9	307.4	+.2
.4013	.4048	.2803	2.688	2.275	304.0	304.9	—.3
.4013	.3044	.2457	3.098	2.635	270.6	270.8	—.1
.00602	.01113	.00757	123.9	116.8	8.577	8.56	+.2
.01002	.00667	.00756	116.9	124.0	8.166	8.159	+.1
.01002	.01113	.00961	96.54	90.85	10.38	10.36	+.2
.00602	.00667	.00582	162.9	153.3	6.36	6.322	+.6

geben die Konzentration in Grammäquivalenten pro Liter der $Na\,Cl$ = und $Ba\,Cl_2$ = Lösungen vor der Mischung an, wobei ihre Volumina gleich sind. Die dritte, vierte und fünfte Kolumne geben die Ionenkonzentrationen und die Verdünnungen jedes einzelnen Salzes in seiner Region in der Mischung an; dieselben sind in den früher beschriebenen Einheiten ausgedrückt. Die Kolumnen 6 und 7 geben die spez. Leitungsfähigkeit bei 18° C ausgedrückt als 10^8 faches der spez. Leitungsfähigkeit des Quecksilbers berechnet und experimentell bestimmt an. Die achte Kolumne giebt den Überschuss des berechneten über den gemessenen Wert an, ausgedrückt in Bruchteilen eines Prozent des letzteren.

Bei Lösungen von 0.3 bis 0.5 Grammäquivalenten pro Liter, welche in der ersten Zelle unter den günstigsten Umständen gemessen werden können, kann sich der aus der Leitungsfähigkeit und Analyse zusammensetzende Beobachtungsfehler auf ungefähr 0.3% belaufen. Bei normalen Lösungen kann er 0.6% und ebensoviel bei sehr verdünnten Lösungen erreichen. Daher liegen mit Ausnahme der ersten Lösung der obigen Tabelle und noch einer zweiten die Differenzen der letzten Kolumne alle innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Daher ist auch die Anzahl positiver Differenzen ungefähr dieselbe wie die der negativen und wenn man ausser Acht lässt, dass sie bei den 3 stärksten Lösungen alle negativ, bei den vier schwächsten alle positiv sind, wechseln die Differenzen ihr Vorzeichen, und wenn man von den 3 stärksten Lösungen bei denen die Differenzen alle negativ und den vier schwächsten, bei denen sie alle positiv sind, absieht, weisen die Differenzen einen eben solchen Zeichenwechsel auf, wie wenn er von zufälligen Fehlern verursacht worden wäre.

Die Resultate dieser Experimente führen daher den Verfasser zu dem Schlusse, dass es mit Hilfe der Dissociationstheorie möglich ist, die Leitungsfähigkeit von Mischungen der Natrium- und Bariumchloridlösungen zu berechnen, wenigstens für Lösungen deren Konzentrationen nicht über 2 Grammäquivalente pro Liter hinausgehen.

BERECHNUNG DER LEITUNGSFÄHIGKEIT WÄSSERIGER LÖSUNGEN, WELCHE ZWEI ELEKTROLYTE OHNE GEMEINSCHAFTLICHES JON ENTHALTEN.

Von *Prof. J. G. Mac Gregor* und *E. H. Archibald.*

Nach der Dissociationstheorie der Elektrolyse wird die spezifische Leitungsfähigkeit einer gemischten Lösung, deren Volumen v N_1, N_2, N_3 u. s. w. Gramm-Aequivalente der Elektrolyte 1, 2, 3 u. s. w. enthält, angegeben durch den Ausdruck

$$\frac{1}{v}\left(\alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + {}_2 N_2 \mu_{\infty 2} + \alpha_3 N_3 \mu_{\infty 3} + \ldots\right)$$

wobei die die Ionisierungskoëffizienten der Elektrolyte und die μ_∞ ihre spezifischen Leitungsfähigkeiten pro Grammäquivalent bei unendlicher Verdünnung angeben. Wenn die in diesem Ausdruck enthaltenen Mengen für irgend eine Lösung bestimmt werden können, so lässt sich ihre Leitungsfähigkeit berechnen.

Da die Veränderungen, welche die Geschwindigkeiten der Ionen eines Elektrolyten durch geringe Mengen anderer Elektrolyten erfahren können, sehr gering sind, so darf der Wert μ_∞ für einen Elektrolyten in einer zusammengesetzten Lösung ebenso gross genommen werden, wie in einer einfachen Lösung, wenn nur die zusammengesetzte Lösung genügend verdünnt ist. Daher dürfen für solche Lösungen die Werte μ_∞ des oberen Ausdruckes bestimmt werden aus der Leitungsfähigkeit, die man aus einer Reihe von Untersuchungen ausgeführt an den einfachen Lösungen der Elektrolyte 1, 2, 3 etc. beobachten kann.

In einer früheren Abhandlung von uns ist dargethan worden, dass man zur Bestimmung der α und der N eine ausreichende Zahl von Gleichungen erhalten kann, wenn folgende

*) Nach freundlich übersandtem Seperatabdruck des »Philosophical Magazine«.

Voraussetzungen zulässig sind: 1) dass jeder beliebige aufgelöste Elektrolyt, welcher sich in dissociationalem Gleichgewicht befindet, in diesem Gleichgewicht nicht nur in der ganzen Lösung, sondern auch in jedem endlichen Teil derselben betrachtet werden darf, und 2) dass jeder einzelne Elektrolyt in einer zusammengesetzten Lösung mit seinen ungetrennten und getrennten Teilen, wenngleich er auch durch den ganzen Rauminhalt der Lösung verteilt ist, so angesehen werden kann, als ob er einen endlichen Teil desselben einnähme. Dieser Teil möge seine Region genannt werden. Aus diesen Annahmen würde folgen, dass die Gleichgewichtsbedingung entweder auf eine solche Region oder auf die Regionen zweier oder mehrerer Elektrolyte, mit gemeinsamen Ionen angewendet werden kann.

Wir beschränken uns hier auf Lösungen, welche 2 Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Ion haben, und deswegen im allgemeinen auch 2 andere Elektrolyten enthalten können, die aus den ersten durch doppelte Zersetzung gebildet werden können. Wir wollen die ersten beiden Elektrolyten mit 1 und 2 und die anderen mit 3 und 4 bezeichnen. 1 und 2 haben kein gemeinschaftliches Ion und daher auch nicht 3 und 4.

Die Gleichgewichtsbedingung auf den Elektrolyten über seine ganze eigene Region und über die von 1 und 3 sowie von 1 und 4 eingenommenen Regionen angewendet, giebt die Gleichungen

$$\frac{\alpha_1}{V^1} = \frac{\alpha_2}{V_3} = \frac{\alpha_3}{V_3} = \frac{\alpha_4}{V_4} \dots \text{(a)}$$

wobei die α die Ionisierungskoëffizienten der einzelnen Elektrolyten und die V ihre Verdünnung in den verschiedenen Regionen angeben, d. h. die Volumina ihrer Regionen dividiert durch die in Grammäquivalenten ausgedrückten Mengen der Elektrolyten. Diese Gleichungen werden nach denselben Ueberlegungen, mutatis mutandis, erhalten, wie diejenigen, mit welcher Arrhenius*) zeigte, dass Gleichheit in der Konzentration der Ionen Bedingung ist, wenn zwei verdünnte einfache Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion bei ihrer Mischung keine Ionisierungsänderung erfahren dürfen. Sie brauchen deswegen hier nicht noch einmal abgeleitet zu werden. Eine andere Gleichung kann dadurch erhalten werden, dass man ausserdem die Gleichgewichtsbedingung auf jeden einzelnen Elektrolyten durch die ganze Lösung hindurch anwendet, nämlich die Gleichung

$$v_1 \; v_1 = v_3 \; v_4$$

wobei die v die Volumina der Regionen der verschiedenen Elektrolyte bedeuten. Diese Gleichung kann auch folgendermassen geschrieben werden:

$$N_1 \; V_1 \; N_2 \; V_2 = N_3 \; V_3 \; N_4 \; V_4 \dots \text{(b)}$$

Ausser diesen Gleichungen, welche aus der Bedingung des getrennten Gleichgewichts abgeleitet sind, haben wir noch eine, welche ausdrückt, dass das Volumen v der Lösung gleich der Summe der Volumina der von den Elektrolyten eingenommenen Regionen ist.

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 + N_3 V_3 + N_4 V_4 = v \dots \text{(c)}$$

Wir haben auch Gleichungen, welche angeben, dass die Konzentrationen der Ionen bei einer gegebenen Temperatur nur von den Verdünnungen der Regionen abhängen, nämlich

$$\frac{\alpha_1}{V_1} = f_1(V_1), \; \frac{\alpha_2}{V_2} = f_2(V_2), \; \frac{\alpha_3}{V_3} = f_3(V_3),$$

$$\frac{\alpha_4}{V_4} = f_4(V_4) \dots \text{(d)},$$

wobei die Funktionen f für verdünnte Lösungen dadurch ermittelt werden können, dass man die Leitungsfähigkeit an einfachen Lösungen der verschiedenen Elektrolyte untersucht, vorausgesetzt natürlich, dass in einer zusammengesetzten Lösung die Beziehung zwischen Ionisierung und Regionsverdünnung die gleiche ist wie in einer einfachen.

Schliesslich ergiebt die Natur des Prozesses der doppelten Zersetzung, wenn n_1 und n_2 die Anzahl der dem Wasser bei der Herstellung der Lösung hinzugefügten Grammäquivalente von 1 und 2 sind, die Gleichungen

$$n_1 = N_1 + N_3, \; n_2 = N_2 + N_4 \text{ und } N_3 = N_4 \dots \text{(e)}$$

Wir erhalten demnach 12 Gleichungen zur Berechnung der vier α, der vier V und der vier N.

Die Funktionen f sind zu kompliziert, um eine algebraische Auflösung dieser Gleichungen vorzunehmen. Wäre es jedoch möglich, die Leitungsfähigkeit mit genügender Genauigkeit zu messen, so könnte man je Gleichungen durch ein teilweise graphisches Verfahren lösen. Reduziert man daher zu diesem Zwecke die Gleichungen (b) (c) und (e) auf 2, so erhält man:

$$N_3 = \frac{v - V_1 n_1 - V_2 n_2}{V_3 + V_4 - V_1 - V_2} \dots \text{(1)}$$

$$N_3^2 \left(\frac{V_3 \cdot V_4}{V_1 \cdot V} - 1 \right) + N_3 \, (n_1 + n_2) = n_1 \, n_2 \dots \text{(2)}$$

*) Zeitschr. f. phys. Chem. i i. (1888), p. 283.

Die Gleichungen (d) kann man benutzen, um Kurven zu zeichnen, welche die Beziehung der Konzentration der Ionen zur Verdünnung der einfachen Lösungen der Elektrolyte angeben. Wir können dann die Gleichungen (a) benutzen, indem wir von diesen Kurven die Verdünnungen (V_1 V_2 u. s. w. der einfachen Lösungen ablesen und können dann auf die Konzentration der Ionen der zusammengesetzen Lösung schliessen. Dann kann man N_3 aus (1) ermitteln und nachsehen, ob dieser Wert (1) erstens möglich ist, und wenn das der Fall, zweitens ob er Gleichung (2) befriedigt. Ist der erhaltene Wert ein möglicher, befriedigt er aber Gleichung (2) nicht, so muss man von neuem und dieses Mal richtiger probieren und so fort, bis man einen Konzentrationswert der Ionen ermittelt hat, der solche Werthe für V_1 V_2 etc. liefert, dass die Gleichungen (1) und (2) befriedigt werden. Ist N_3 auf diese Weise ermittelt, so kann auch N_1 N_2 und N_4 berechnet werden und damit sind alle erforderlichen Rechnungsgrössen bekannt.

Wir haben diese Methode versucht, jedoch ohne befriedigendes Ergebnis. Der Nenner in Gleichung (1) ist sehr klein, und wird, selbst wenn die eben erwähnten Kurven, was die Leitungsfähigkeit anbetrifft, mit den besten zulässigen Daten gezeichnet, werden mit einem zu grossen Fehler behaftet.

Mit Hilfe der obigen Gleichungen ist es jedoch möglich, die Konstitution einer zusammengesetzen Lösung mit einer bekannten Ionenkonzentration und demgemäss eine berechenbare Leitungsfähigkeit zu bestimmen, die Lösung herzustellen und ihre Lei tungsfähigkeit zu messen und auf diese Weise eine etwas strengere Untersuchung auf die Dissociationstheorie anzuwenden als wie es eine arbeitende Hypothese ist.

Zu diesem Zwecke wähle man einen kleinen Wert der Ionenkonzentration aus, (damit die Lösung verdünnt ist) und lese von den oben erwähnten durch Experimente bestimmten Kurven die Werte der Verdünnungen V_1 V_2 etc. der einfachen Lösungen von 1, 2 etc., welche diese Ionenkonzentration haben, ab. Wenn diese Lösungen in passenden Volumenverhältnissen vorbereitet und gemischt werden, wird sich in der Ionisierung oder Zusammensetzung nichts ändern. Um die richtigen Verhältnisse zu finden, wähle man willkürlich irgend einen Wert von v_4, dem Lösungsvolumen von 4, welches mit den anderen gemischt werden soll. Es wird $N_4 = \frac{v_4}{V_4}$ Grammäquivalente des Elektrolyten 4 enthalten. Aus den Gleichungen (c) ergiebt sich $N_3 = N_4$. Es wird demnach das Lösungsvolumen des Elektrolyten 3, welcher mit den anderen gemischt werden soll, sein

$$v_3 = V_3 \cdot \frac{v_4}{V_4}$$

Jetzt wähle man weiter einen willkürlichen Wert von v_2. Dann erhält man da nach Gleichung (b)

$$v_1 \; v_2 = v_3 \; v_4 \text{ ist}$$

$$v_1 = \frac{v_3 \; v_4}{v_2} = \frac{V_3 \; v_4^2}{V_4 \cdot v_2}$$

Werden diese Volumina miteinander gemischt, so hat man eine zusammengesetzte Lösung, von welcher die α und N bekannt sind und deren Leitungsfähigkeit daher nach der Dissociationstheorie ausgerechnet werden kann.

Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit von Lösungen, welche Natrium und Kalium-Chloride und Sulfate enthalten, ist eine Reihe von Untersuchungen und Berechnungen angestellt worden, lediglich um die Möglichkeit zu zeigen, die Leitungsfähigkeit in solchen Fällen auszurechnen. Da ein vollständiger Bericht über diese Versuche an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, wird es unnötig sein, auf Einzelheiten einzugehen. Sie wurden nach der Methode von Kohlrausch angestellt und zwar mit ziemlicher Sorgfalt, wenngleich diese noch hätte weiter getrieben werden können, und namentlich wurden die Erfahrungen anderer Beobachter, hauptsächlich was die Vorsichtsmassregeln gegen Fehler anbetrifft, beherzigt. Da alles, was zu Fehlern Veranlassung geben konnte, wohl beachtet wurde, so können die Messungen der Leitungsfähigkeit wahrscheinlich bis auf 0,25 pCt. als genau gelten.

Die folgenden Tabellen enthalten die Versuchsresultate für die einfachen Lösungen jener Salze, und daraus lassen sich die früher erwähnten Kurven zeichnen. Die Verdünnungen sind ausgedrückt in Litern pro Grammäquivalent. Die Leitungsfähigkeit hierbei ist das spezifische Molekularleitungsvermögen (d. i. pro Grammäquivalent) und ist ausgedrückt als das 10^{-8} fache der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° C. Alle Lösungen wurden bei 18° C hergestellt und untersucht. Die Werte des Ionisierungskoëffizienten, welche bei der Berechnung der

Ionenkonzentration gebraucht wurden, sind Quotienten des spezifischen Molekular-Leitungsvermögens, welche nach Kohlrausch Werten[2]) für die spezifische Molekular-Leitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung beobachtet worden sind.

Kaliumchlorid.			Natriumchlorid		
Verdünnung	Leitungsvermögen	Ionenkonzentration	Verdünnung	Leitungsvermögen	Ionenkonzentration
20,00	1085	0,0445	20,00	898,2	0,0436
15,62	1070	0,0561	15,62	890,0	0,0553
12,50	1058	0,0694	12,50	879,8	0,0683
10,00	1050	0,0861	10,00	866,2	0,0841
6,915	1036	0,123	6,915	852,6	0,120
5,760	1025	0,146	5,760	838,1	0,141
3,456	997	0,236	4,800	827,6	0,167
2,880	986	0,281	4,000	807,1	0,196
2,400	975	0,333	2,880	791,6	0,267
2,000	959	0,393	2,400	777,7	0,315
1,713	953	0,456	2,000	759,0	0,368
1,428	935	0,537	1,571	732,2	0,452
1,190	924	0,636	1,309	720,4	0,534
1,091	921	0,692	1,091	701,6	0,624
1,000	918	0,753	1,000	694,5	0,674

Kaliumsulfat			Natriumsulfat		
Verdünnung	Leitungs-Vermögen	Ionenkonzentration	Verdünnung	Leitungs-Vermögen	Ionenkonzentration
20,00	959,0	0,0375	20,00	784,2	0,0370
15,62	933,9	0,0467	15,62	771,1	0,0466
12,50	918,0	0,0574	12,50	752,7	0,0568
10,00	898,0	0,0702	10,00	733,5	0,0692
8,605	893,2	0,0811	7,047	663,2	0,0888
7,173	879,1	0,0957	5,882	651,2	0,104
5,973	856,3	0,112	5,313	648,1	0,115
4,977	839,0	0,132	3,692	622,7	0,159
3,456	791,2	0,179	2,918	597,9	0,193
2,880	771,1	0,209	2,431	582,5	0,226
2,400	753,0	0,245	2,022	561,5	0,262
2,073	741,3	0,279	1,689	540,6	0,302
2,000	737,0	0,288	1,408	521,2	0,349
1,440	707,2	0,384	1,176	495,5	0,397
1,200	689,1	0,449	1,016	477,5	0,443
1,000	671,8	0,525	0,847	455,5	0,507

Bei der Herstellung der Mischungen sind die eigentlichen Verdünnungen mit Hilfe der früher erwähnten Verdünnungs- bezw. Konzentrationskurven der Ionen bestimmt und dann die einfachen Lösungen gemacht worden. Dann wurden gleiche Volumina (25 cc) der Lösungen der Sulfate mit den Voluminas der Chloridlösungen gemischt und wie früher ge-

[2]) Wied. Ann. XXVI (1885) p. 198.

zeigt, berechnet. Die Volumina der Chloridlösungen waren daher auch gleich aber verschieden für verschiedene Mischungen.

Die folgende Tabelle giebt die Konzentrationen der einzelnen Lösungen in Grammäquivalenten pro Liter an, ferner die Volumina der Chloridlösungen, jedes mit 25 ccm der Sulfatlösungen gemischt, die gewöhnliche Ionenkonzentration, die beobachteten und berechneten Werte des spez. Leitungsvermögens und die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten in Prozenten ausgedrückt.

Einzellösungen					Mischungen			
Konzentration				Volumina der Chloridlösungen (ccm)	Ionenkonzentration	Leitungsfähigkeit		
KCl	NaCl	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$			Beobachtet	Berechnet	Unterschied in Prozenten
0,5814	0,6410	0,8460	1,019	43,81	0,454	521,7	518,3	— 0,65
0,5000	0,5393	0,7902	0,8375	41,87	0,393	460,4	458,1	— 0,50
0,4166	0,4484	0,5903	0,6711	40,26	0,333	380,2	380,0	— 0,05
0,3930	0,4166	0,5540	0,6289	40,00	0,315	356,9	358,4	+ 0,42
0,3566	0,3787	0,5000	0,5617	39,38	0,288	331,1	328,8	— 0,69
0,3401	0,3571	0,4739	0,5291	38,88	0,274	316,0	313,9	— 0,67
0,2380	0,2500	0,3225	0,3478	36,55	0,196	223,0	223,8	+ 0,36
0,2008	0,2083	0,2702	0,2902	36,13	0,167	190,9	191,3	+ 0,21
0,1675	0,1736	0,2201	0,2374	35,42	0,141	162,3	161,5	— 0,49
0,1310	0,1349	0,1674	0,1834	34,99	0,112	127,8	128,0	+ 0,16
0,1219	0,1265	0,1552	0,1700	34,85	0,104	119,2	118,8	— 0,34
0,1032	0,1063	0,1287	0,1419	34,36	0,089	104,7	104,4	— 0,29
0,0787	0,0800	0,0969	0,0984	31,25	0,068	78,00	78,23	+ 0,29
0,0648	0,0659	0,0791	0,0800	30,88	0,0568	65,29	65,03	— 0,40
0,0527	0,0536	0,0640	0,0644	30,57	0,0467	52,92	53,03	+ 0,21
0,0500	0,0512	0,0607	0,0611	30,52	0,0445	50,75	50,91	+ 0,32

Man kann hieraus ersehen, das die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten zwischen den Grenzen 0,7 bis 0,2 °/₀ schwanken, dass die grösseren Differenzen bei konzentrierten Lösungen auftreten und grösstenteils dasselbe Vorzeichen haben und dass dieselben bei den verdünnten Lösungen innerhalb der Fehler-Grenzen der beobachten Werte liegen, oder sie nur wenig überschreiten, und was das Vorzeichen anbetrifft, fast gleichmässig verteilt sind. Betreffs der stärkeren Lösungen war von vornherein zu erwarten, dass die Unterschiede aus den Grenzen der Beobachtungsfehler heraustreten würden, weil 1) die Verhältnisse von spezifischer Molekularleitungsfähigkeit zu der spezifischen Molekularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung streng genommen nur bei unendlicher Verdünnung den Ionisicrungskoeffizienten gleich gesetzt werden durften, und 2) weil der Wert der spezifischen Molekularleitungsfähigkeit für unendliche Verdünnung für einen Elektrolyten in einer Mischung nur bei unendlicher Verdünnung dem aus einer einfachen Lösung experimentell bestimmten Werte gleichgesetzt werden dürfte. Es war, die Anhäufung zufälliger Fehler ausgeschlossen, auch zu erwarten, dass die Differenzen bei stärkeren Lösungen dasselbe Vorzeichen haben würden, denn die Beobachtungsfehler der Werte α und ∞ würden für verschiedene Lösungen dieselben Vorzeichen haben. Wenn wir die grosse Zahl von Fehlerquellen in Betracht ziehen, welche bei der Bestimmung der Einzellösungen entstehen, so muss immerhin die Herstellung der Mischungen, die Ermittelung ihrer Leitungsfähigkeit, die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten für die schwächeren Lösungen als zufriedenstellend betrachtet werden und das mag ein Beleg dafür sein, dass es mit Hilfe der Dissociationstheorie möglich ist, die Leitungsfähigkeit verdünnter wässeriger Lösungen, welche Natriumchlorid und Kaliumsulfat enthalten, zu berechnen und daher auch ebenso die Leitungsfähigkeit von Lösungen bestehend aus Natriumsulfat und Kaliumchlorid, natürlich innerhalb der Beobachtungsfehler.

ÜBER ELEKTRISCHE SCHMELZUNG.

(Nach einem von W. S. Horry gehaltenen Vortrag. El. World No. 26. 1898. S. 784.)

Von den Vervollkommnungen der Regenerativ-Oefen ist nicht zu erwarten, dass es möglich sein wird, bei Benutzung der letzteren auch nur annähernd diejenigen Hitzegrade zu erreichen, welche man mittelst des elektrischen Schmelzverfahrens erzielt. Selbst wenn die Gasöfen derart konstruiert werden könnten, dass man eine so hohe Temperatur wie mit Hilfe des ersteren erhalten würde, so tritt wieder eine andere Schwierigkeit in den Weg, nämlich die, ein entsprechend widerstandsfähiges Material für den Aufbau des Ofens zu finden, da sämtliche bis jetzt bekannten Substanzen, welche sich für diesen Zweck eignen, bei der hier in Frage kommenden Hitze schmelzen resp. sich verflüchtigen. Anders verhält es sich mit der unter Verwendung der elektrischen Energie im Innern des Ofens erzeugten Temperatur. Wir erhalten z. B. geschmolzene Massen von Calciumcarbid mit einem Gewicht von ca. 1 Tonne bei einer Temperatur von wahrscheinlich mehr als 3000° C. in einem gusseisernem Behalter, welcher schon schmelzen würde, wenn er bis auf 1100° C. erhitzt würde. Ein anderer grosser Vorzug liegt darin, dass die Hitze im elektrischen Ofen mit Leichtigkeit reguliert werden kann. Zur möglichst vorteilhaftesten Ausnutzung ist es bekanntlich bei jedem hier in Betracht kommenden Prozess erforderlich, die Temperatur bei einem bestimmten Wärmegrade konstant zu erhalten. Bei dem alten Verfahren lässt sich dieselbe überhaupt nicht genau feststellen, gewisse Anzeichen bieten nur einen Fingerzeig, wie hoch die Temperatur im Innern sein mag. Beim elektrischen Schmelzprozess dagegen geben die betreffenden Messapparate über diesen Punkt genauen Aufschluss.

Horry hat beispielsweise ein Schwefelnickelerz, welches ca. 3 % Nickel enthalt, untersucht. Die oberflächliche Feststellung ergab 42 % Schwefel, welcher an Eisen, Nickel und Silicium gebunden war. Der im Erz vorhandene Schwefel sollte extrahiert werden, um zur Schwefelsäure-Fabrikation Verwendung zu finden. Die zu diesem Zwecke in einem speziell dazu erbauten Regenerativ-Ofen vorgenommenen Versuche führten zu keinem günstigen Resultat, da der im Ofen befindliche Rückstand immer noch 7 % Schwefel-Schmelzung enthielt. Hierauf wurde das zu behandelnde Erz gemahlen, mit Kalk und Kohle vermengt und in zwei verschieden konstruierte elektrische Schmelzöfen gebracht. Das Ergebnis war in beiden Fällen ein im hohen Masse befriedigendes, da man im Schmelzprodukt keinen Schwefel mehr vorfand; im Uehrigen erhielt man sehr von einander abweichende Resultate. Bei der ersten Einrichtung bildete der Ofen selbst die eine Elektrode, während die andere aus einem in vertikaler Richtung verschiebbar angeordneten Kohlenstab bestand. Den letzteren zog man bei fortschreitender Schmelzung nach und nach empor; sobald der Ofen voll war, wurde der Strom ausgeschaltet und man liess die Masse sich abkühlen. Beim Herausnehmen fand man eine glänzende Metallmasse am Boden des Ofens, welche bei der Analyse 40 % Nickel, 28 % Eisen 12 % Kohlenstoff, 15 % kieselhaltige Substanz und 5 % nicht festgestellten Rückstand ergab. Das Nickel, welches ursprünglich im Erz mit dem Eisen verbunden war, hatte sich teilweise von letzterem getrennt, in den später vorgenommenen Experimenten trat dies noch markanter zu Tage. Es ist daher anzunehmen, dass sich mittels dieses Verfahrens das Nickel in ziemlich reinem Zustande abscheiden lässt.

Beim zweiten Versuch wurden zwei neben einander angeordnete Elektroden verwendet; das flüssige Metall wurde sofort nach der Reduktion an den Seitenwandungen abgelassen. Zu erwähnen ist hierbei die sehr schnell vor sich gehende Schmelzung; sobald nämlich das Erz in den Ofen gelangte, fing es an zu schmelzen. Das aus diesem Verfahren gewonnene Eisen enthielt 7 % Nickel, war sehr kohlenstoffhaltig, leicht magnetisch und 40 % harter als Gusseisen. In beiden Fällen verwendete man Wechselstrom.

Diese nur roh ausgeführten Experimente sollten die Metallurgen veranlassen, sich eingehender damit zu beschäftigen. Bezüglich der Trennung der verschiedenen im Erz enthaltenen Metalle hat Horry Gelegenheit gehabt, bei einem Kupfer, Nickel und Eisen führenden Erz, welches man dem elektrischen Schmelzverfahren unterworfen

hatte, zu beobachten, dass sich in diesem Falle das Kupfer in gleicher Weise wie bei obigem Prozess das Nickel abgesondert hatte.

Die Methode der Abscheidung des Schwefels ist ebenfalls von Metallurgen durchaus günstig beurteilt worden.

Das Schmelzen von Carbiden im elektrischen Ofen ist bereits seit einiger Zeit auf einer festen Basis angelangt; der Prozess geht jetzt ausserordentlich leicht von statten. An den während der letzten fünf Jahre bekannt gewordenen Methoden sind keine Veränderungen vorgenommen worden, nur die betreffenden Apparate hat man verbessert. Da die Carbidöfen in Zukunft wohl auch zum Schmelzen von Erzen Verwendung finden werden, so soll die kurze Beschreibung eines solchen noch hinzugefügt werden. Dieselben bestehen aus grossen gusseisernen Trommeln, welche auf einer Welle montiert sind und mittels Zahnradgetriebes in langsame Umdrehung versetzt werden können. Die Kohlenelektroden sind in der Weise neben einander fest angeordnet, dass die Lichtbogenzone ungefähr in einer horizontalen Ebene liegt, welche man sich durch die Achse des Ofens gelegt denkt. Die Wärmeentwickelung findet zwischen den beiden Kohlenspitzen statt infolge des Widerstandes, welchen die an dieser Stelle befindliche Beschickung dem Stromdurchgange entgegensetzt. Ist die Masse flüssig, so sinkt der Widerstand infolge der grösseren Leitungsfähigkeit des Schmelzproduktes. Sobald das Ampèremeter dieses Stadium anzeigt, lässt man die Trommel langsam rotieren; infolge der Bewegung bleibt die geschmolzene Masse nicht mehr mit den Elektroden in Berührung, es gelangt vielmehr eine andere Partie unverarbeitetes Produkt an die letzteren, und der Prozess beginnt von neuem. Die Peripherie der Trommel ist teilweise mit leicht abnehmbaren Eisenplatten bedeckt, so dass das gewonnene Schmelzprodukt sofort in den so gebildeten Zwischenraum abgelassen und nach der Erkaltung ausgebrochen werden kann. In den bekannten Anlagen am Niagara ist ein Schmelzofen dieser Art mit einer Leistung von 500 PS zur Fabrikation von Calciumcarbid errichtet worden, welcher eine Höhe von 4,5 m besitzt. Der zur Verwendung kommende Wechselstrom soll eine Spannung von 220 Volt erhalten. Die Abscheidung von Metallen würde sich in diesem Ofen leicht bewerkstelligen lassen, weil dieselben abgekühlt werden können, während der Schmelzprozess ungehindert seinen Fortgang nimmt. Die Regulierung soll eine selbstthätige werden.

Es sei noch bemerkt, dass Untersuchungen, welche sich auf die elektrische Schmelzung beziehen, durchaus nicht einfach sind. Eingehende chemische Kenntnisse, grosse Erfahrungen in bezug auf die hier in betracht kommenden metallurgischen Prozesse und Gewandtheit im Experimentieren mit starken Strömen sind erforderlich, wenn man mit Aussicht auf Erfolg auf diesem Gebiete arbeiten will.

REFERATE.

Elektrolytische Herstellung von parabolischen Reflektoren. Revue générale des sciences 1898. No. 5, 171.

Dieses von Cowper-Coles der Institution of Electrical Engineers mitgeteilte Verfahren besteht hauptsächlich in folgendem:

Man schlägt auf der tadellos polierten convexen Seite einer gläsernen Muschel auf chemischem Wege eine Schicht Silber nieder. Hierauf bringt man diese Form in ein Kupfersulfatbad und hält sie in rotierender Bewegung, während die Elektrolyse vor sich geht. Durch leichtes Erwärmen in Wasser kann man die Kupferschicht von der Form abheben; man überzieht noch das Kupfer mit einer dünnen Schicht eines in der Hitze nicht matt werdenden Metalls, wie Palladium, und der Reflektor ist zum Gebrauche fertig.

Die Glasform wird mit Eisenoxyd poliert und mit Ammoniak gereinigt; der Silberniederschlag wird mittelst einer Losung hergestellt, die 0,5 % Silbernitrat, 0,5 % Ätzkali und 0,25 % Glucose enthält.

Den Elektrolyt bildet eine Kupfersulfatlosung bestehend aus 13 % Kupfersulfat, 84 % Wasser und 3 % Schwefelsäure; diese Losung befindet sich in einem grossen Bottich, dessen Boden die Anode bildet. Die Kathode besteht aus Kupferstreifen.

Um den Reflektor mit einer unveränderlichen Metallschicht zu überziehen, bringt man ihn in ein Becken aus Fayence, welches eine Lösung von 0,62 % Ammonium-Palladiumchlorid in einer 1 %igen Chlorammoniumlosung enthält. Als Anode dient ein Kohlenstab, welcher annähernd in der Form des Reflektors gebogen ist.

Hierauf wird der Reflektor mit kochendem Wasser gewaschen und in Sägespähnen aufbewahrt.

Die neuen Reflektoren erwiesen sich bei mannigfachen Versuchen in jeder Richtung praktisch, sind ausserordentlich widerstandsfähig und den Glasreflektoren sowie den Silberspiegeln weitaus überlegen. Z.

Die Elektroden bei der Elektrolyse der Alkalichloride. Von H. Becker. (L'Electricien, 1898, Nr. 387, Seite 338).

In den Fabriken, welche sich mit der elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Natron beschäftigen, wird zur Herstellung der Elektroden meistens Retortenkohle, Petroleum- resp. gewöhnlicher Koks oder Graphit verwendet. Der Widerstand dieser Elektroden gegen die zerstörende Wirkung des Chlor und Sauerstoff schwankt in weiten Grenzen mit dem Grade der Kompaktheit des Fabrikats. Je kompakter und dichter dieselben sind, desto besser leiten sie den Strom und um so schwerer werden sie von Chlor und Sauerstoff angegriffen. Es ist beim Formen der Elektroden von Wichtigkeit, möglichst wenig Kitt zu verwenden und als solchen eine Masse zu wählen, welche beim Kalcinieren in einem geschlossenen Gefäss den meisten Kohlenstoff als Rückstand liefert; ferner das Gemenge unter einem sehr starken Druck zu formen und schliesslich das Erhitzen bei einer sehr hohen Temperatur in geschlossenen Behältern vorzunehmen.

Die Fabrikation aus Retortenkohle ist besonders von Girard und Street vervollkommnet worden, deren Verfahren durch die Société Le Carbone, Paris, in Frankfurt a. M. etc. verwertet werden, und welche den Kohlenstoff der Elektroden durch Erhitzen derselben im elektrischen Lichtbogen mittels eines besonderen Apparates in Graphit überführen. Castner erhitzt dieselben ebenfalls bei sehr hoher Temperatur mittels eines elektrischen Stromes von 0,6—0,7 Ampère auf den Quadratmillimeter Querschnitt, indem er sie zur Verhinderung der Verbrennung in Holzkohlenpulver einpackt. Bei dem so behandelten Fabrikat tritt eine Schwindung von 3 bis 7 pCt. ein. Diese mehr oder weniger modifizierte Herstellungsweise von Castner wird augenblicklich wohl in verschiedenen Fabriken verwerthet.

Bei einigen Verfahren, welche aber von den betreffenden Fabrikanten geheim gehalten werden, erhält man Elektroden, welche dem Chlor gegenüber ebenso widerstandsfähig sind, wie die auf elektrischem Wege in Graphit verwandelte Kohle. Verschiedene Patente beziehen sich auf die spezielle Zusammensetzung. Shrewsbury, Marshall, Cooper und Dobell (englisches Patent Nr. 15782, Jhrg. 1894) empfehlen ein Gemisch von 10 Teilen Anthrazit und 4 Theilen bituminöser Kohle mit Theer oder einem Gemenge von letzterem mit Pech. Die Masse wird unter Druck in Formen gepresst. Die Quantität des zugesetzten Theers und Pechs hängt von dem Druck ab, welcher dabei zur Verwendung kommt; bei einem solchen von 1,5 kg auf 1 cm² genügen als Kitt 9 bis 10 pCt. Theer. Die Formen werden mit ihrem Inhalt einer Temperatur von ca. 100° ausgesetzt, die Elektroden sodann herausgenommen, in Asche eingepackt und bis auf 375° erhitzt. Die unter einem erhöhten Druck (20 Atm.) geformten Fabrikate können nach dem Formen herausgenommen, getrocknet und dann in geschlossenen Gefässen geglüht werden. Die oben genannten Erfinder haben an dem eigentlichen Verfahren nichts geändert, sie ersetzen nur Retortenkohle, Petroleum- resp. gereinigten Koks etc. — d. h. Varietäten der Kohle, mit welchen man anerkannt günstige Resultate erzielt — durch minderwertige Produkte, mit welchen sie aber niemals ein Fabrikat bester Qualität erhalten werden. Andere Elektroden, deren Herstellungsverfahren sich die Erfinder haben patentieren lassen, sind aus Kohlenstücken, welche man durch Zerschneiden grosser aus Retortengraphit bestehender Blöcke erhalten hat, zusammengefügt. Die so geformten Fabrikate werden jedoch zu teuer sein, um in der elektrochemischen Industrie Verwendung finden zu können. Von den Elektroden aus basischen Metalloxyden, welche man als Ersatz für solche aus Retortenkohle vorgeschlagen hat, sollen hier nur die aus Bleisuperoxyd hergestellten von Fitz-Gerald und Falconer und diejenigen von Blackmann erwähnt werden. Der letztere empfiehlt aus Magneteisenstein (Fe^3O^4) oder Ilmenit (Fe Ti) O^3 angefertigte Anoden. Man kann auch eine Eisenplatte mit einer durch Guss hergestellten Schicht aus genannten Eisenoxyden überziehen. Der Ilmenit ist schwerer schmelzbar als ersteres Mineral.

Unter den Metallelektroden sind in erster Reihe die aus Platiniridium bestehenden zu nennen. Dieselben werden in verschiedenen Fabriken, welche chlorsaures Kali oder Natron und Chlor fabrizieren, verwendet. Elektroden aus reinem Platin geben nicht gleich günstige Resultate; es erfolgt nämlich eine sehr schnelle Abnutzung des Metalls, welche zu grosse Kosten verursacht. Platiniertes Metall befriedigt noch weniger; wenn auch die ersten Kosten niedriger sind, so wird dieses Verfahren doch teuer, weil sich der elektrolytische Platinüberzug schneller als gegossenes oder gewalztes Metall löst. Man hat auch Versuche mit Elektroden, welche aus mit Platin plattiertem Metall angefertigt waren, angestellt; die Herstellungskosten sind aber noch zu hoch.

Die Platinanoden sind bis jetzt in sehr verschiedenen Formen hergestellt worden; sie bestehen im Allgemeinen aus Platindrahtgaze, welche auf Rahmen gespannt wird, oder aus Platinfolie, welche mittels eines Rahmens aus Platindraht eine feste Stütze erhält. Die letztere Anordnung benutzt man in chlorsauren Kali-Fabriken. Ferner sind die von Kellner vorgeschlagenen Elektroden aus Ebonitplatten, welche mit einer Menge von Platinspitzen besetzt sind, zu erwähnen. Hoepfner empfiehlt als Ersatz der Kohlen- und Platin-Anoden solche aus Ferrosilicium. Dieselben werden durch Giessen oder

Formen von Ferrosilicium oder durch Ueberziehen von Eisenplatten auf elektrolytischem Wege mit einer Schicht Silicium, welches sich mit dem Eisen legiert, hergestellt. Das von Hoepfner angewendete elektrolytische Verfahren zur Herstellung des Ferrosilicium-Ueberzuges ist ebenso alt wie seine Anoden aus Ferrosilicium, welche schon Uelsmann für Bunsen-Elemente vorgeschlagen hat.

Parker und Robinson betrachten reines oder mit Kohle vermengtes Chromphosphid als geeignetes Anodenmaterial.

Die gegenwärtig benutzten Kathoden werden hauptsächlich aus Retortenkohle, Eisen oder Nickel angefertigt. Die flüssigen Kathoden finden bei dem Verfahren von Castner, Kellner, Hulin und Vautin Verwendung und zwar bestehen dieselben bei Castner und Kellner aus Quecksilber, bei Hulin und Vautin aus geschmolzenem Blei. Die beiden letzten Erfinder operieren nämlich mit geschmolzenem Elektrolyt. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass Richardson und Holland bezw. Gibbs und Franchot die Kathoden aus Kupferoxyd oder aus Kupfer mit einem Ueberzug aus Kupferoxyd herstellen.

Explosion der schlagenden Wetter durch elektrische Ströme. Couriot u. J. Meunier. Comptes rendus. CXXVI. 750.

Die Verfasser haben bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung der Elektrizität auf explosible Gasmenge (Schlagende Wetter) einige positive Resultate erhalten.

Ein Strom schlagender Wetter mit 80% Methan, der auf einen durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Metalldraht geleitet wurde, konnte weder so noch durch den Unterbrechungsfunken zur Explosion gebracht werden. Durch eine Flamme entzündete sich das in Bewegung befindliche Gas sofort. Anders verhält sich die Sache bei in Ruhe befindlichen Gasgemengen.

Die Verfasser konnten hierbei folgende Thatsachen feststellen:

1. Die Elektrizität bewirkt im Inneren eines explosiblen Gemenges schlagender Wetter nur eine sichtbare Erscheinung, die der Explosion.

2. Durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebrachte Metalldrähte konnen auch die explosivsten Gasgemenge nicht zur Explosion bringen.

3. Diese Explosion tritt erst beim Abschmelzen des Metalldrahtes, durch den Unterbrechungsfunken ein.

Der Gehalt von 12% ist die obere Grenze der Explosivität.

Die Verfasser setzen ihre Untersuchungen fort.

Z.

Erzeugungskosten des Calcium-Carbids.

Nach den Aufstellungen von Prof. Eug. Guye in Zürich (Rev. Industrielle) belaufen sich in den Elektrotechnischen Werken zu Vernier, die ihren Strom von Chèvres (Rhône) erhalten, die Gestehungskosten einer Tonne Carbid auf 157 Fr., und zwar setzen sich die Kosten zusammen aus

22 Fr. für 1000 kg Kalk
45 „ „ 900 kg. Koke
40 „ „ Strom
50 „ „ Zerkleinerung, Arbeitslöhne, Elektroden etc.
157 Fr.

Das erzeugte Carbid soll eine wirkliche Ausbeute von 300 kbm pro Tonne haben. Das Kubikmeter Acetylen würde sich also auf etwa 50 Cts stellen. Bei den oben aufgeführten Erzeugungskosten sind allerdings Beträge für Verzinsung und Amortisation der Anlage nicht ausgeworfen. Einschliesslich dieser und Berücksichtigung einer angemessenen Rentabilität, stellen sich die engros Preise auf 300 Fr. per Tonne, im Detail 0,50 Fr. per Volt.

Die Verwendung von Knallgas zur Minenzündung. (»El. Engineer«, London, Bd XXVII. No. 19, 13. Mai 1898.)

Die Idee, das durch Zersetzung von Wasser in seine Bestandteile erzeugte Knallgas zur Minenzündung zu verwenden, ist nicht neu. Die Explosionskraft desselben ist ja bekannt; unter gewöhnlichem Luftdruck genügt aber dieselbe nicht für eine kräftige Sprengwirkung. Dr. Ochsé, Köln, hat anscheinend nach »Glück auf« die Schwierigkeiten, welche sich bei den bisherigen Versuchen einstellten, zum grossen Teil beseitigt. Die Bildung von Knallgas auf Grund der Wasserzersetzung mittels Elektrizität ist nur von dem durchgeleiteten Strom, nicht aber von dem auf das Gefäss ausgeübten Druck abhängig. Daher ist es möglich, eine grössere Menge Explosivgas unter stärkerem Druck in einem verhältnismässig kleinen Behälter bei geringem Energieverbrauch aufzuspeichern. Die bei den Versuchen verwendeten Patronen bestehen aus zwei Teilen, einem Stahlzylinder und einem Verschlusspfropfen, an welchem die Elektroden und Zünddrähte angebracht werden.

Die Stahlzylinder besitzen einen Durchmesser von 3 cm und eine Länge von 18 cm, während die Wandungen eine Dicke von 2,5 mm haben, und der Kubikinhalt 80 cm³ beträgt. Die Widerstandskraft ist auf 1200 Atm. abgeschätzt. Der Verschlusspfropfen ist eingeschraubt, die mittels vulkanisierten Kautschuks isolierten Leitungsdrähte sind durch den Stopsel hindurchgeführt, und die aus Eisen bestehenden Elektroden besitzen die Form von gewöhnlichen Nägeln. Die Zylinder sind mit 22,5 g destilliertem Wasser, welchem zur Erhohung der Leitungsfähigkeit 2,5 g chemisch reine Natronlauge zugefügt ist, gefüllt. Zwecks Entzündung wird die Patrone mit zwei Zünddrähten, welche in das Schussloch in der üblichen Weise eingeführt sind, verbunden. Die Explosion wird dadurch bewirkt, dass man mittels Nobel'schen oder Bornhardt'schen Zündapparates einen Funken von der einen Elektrode nach der anderen überspringen lässt.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Negative Elektrode für Akkumulatoren. — Léger Bomel und Bisson, Bergès & Cie. in Paris. — D. R. P. 96082.

Die negative Elektrode von Zinkakkumulatoren taucht mit ihrem unteren Ende in einen niedrigen, mit Quecksilber gefüllten Trog. Beim Laden des Akkumulators findet durch das Hochklettern des Quecksilbers an dem sich bildenden Zinkniederschlage eine Amalgamierung des letzteren statt, während beim Entladen das frei werdende Quecksilber wieder in den Trog zurückfällt.

Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse für elektrotechnische Zwecke. — Louis Fritz Albert Magdolf in Berlin. — D. R. P. 96170.

Das Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse für elektrotechnische Zwecke besteht darin, dass Schellack, Harz o. dgl. in Alkohol oder einem anderen mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gelöst wird, dieser Lösung wasserbeständige Füllkörper und gegebenenfalls Farbstoffe zugemischt werden, und dass dann solange Wasser zugesetzt wird, bis das Bindemittel mit der Füllmasse sich von dem Lösungsmittel trennt, also Ausscheidung erfolgt. Hierauf wird der ausgeschiedene Brei getrocknet, pulverisiert und in heissen Formen gepresst.

Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Auslaugung und Amalgamation von Edelmetallen. — Beda Becker in Eupen. D. R. P. 96234.

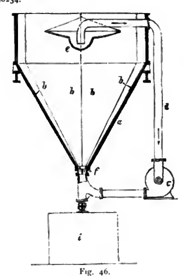


Fig. 46.

Die genügend zerkleinerten, edle Metalle führenden Erze, Mineralien, Rückstände u. dgl. werden in einem kegelförmigen Behälter *a*, dessen Wände mit leicht auswechselbaren amalgamierten Kupferplatten *b* belegt sind, mit einer Edelmetalle lösenden Lauge, wie z. B. wässeriger Kaliumcyanidlösung behandelt. Die von dem oberen Teil des Behälters durch eine Pumpe *c*. o. dgl. abgesaugte Lauge wird an der tiefsten Stelle des Behälters *a* durch eine Düse *f* mit solcher Geschwindigkeit nach aufwärts getrieben, dass auch die schweren Bestandteile des zu behandelnden Gutes mit aufwärts gerissen werden, in den oberen Zonen der Lösungsflüssigkeit nach auswärts sich bewegen und auf den mit Amalgamirflächen *b* versehenen geneigten Wandungen des Behälters *a* nach abwärts gleiten, um unten angekommen, von neuem emporgetrieben zu werden, während die leichteren Bestandteile, deren Eintritt in das Saugrohr *d* durch ein Schutzblech *e* verhindert wird, beständig in der Lauge schweben bleiben.

Nachdem sämtliches Gold entweder gelöst oder amalgamiert worden ist, wird die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahls zeitweise derartig verwindert, dass die schweren bezw. gleichfälligen Teilchen des behandelten Materials in dem Zuflussrohre nach abwärts sinken und in das Absatzgefäss *i* gelangen.

Zur beständigen Regenerierung der Lauge und zur Abscheidung des gelösten Edelmetalles aus ihr, kann in die Leitung *d* ein Elektrolysierapparat eingeschaltet werden.

Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. — Marius Otto in Neuilly, Seine. D. R. P. 96400.

Der besonders zur Herstellung von Ozon geeignete Apparat unterscheidet sich von ähnlichen hauptsächlich durch das Fehlen eines Dielektricums, wodurch manche Uebelstände im Voraus beseitigt sind. Von den sich gegenüber stehenden Elektroden steht die eine fest, die andere rotiert. Durch geeignete Ausschnitte oder Erhöhungen nach der Seite der anderen Elektrode hin wird erreicht, dass nur in gewissen Lagen der rotierenden Elektrode beide Elektroden sich auf verschwindend kurze Zeit nähern, in welchen Augenblicken eine sofort wieder unterbrochene Entladung stattfinden kann. Kurzschlüsse, Erhitzungen etc. werden auf diese Weise ausgeschlossen.

Anode. — Thomas Richard Canning in Birmingham. D. R. P. 96432.



Fig. 47.

Aus einem Stück bestehende Nickelanoden zeigen den Nachteil, dass sie nicht völlig im Bade aufgebraucht werden können, ein Schmelzen und Giessen ihrer Reste aber sehr schwierig ist.

Dieser Uebelstand wird nach vorliegendem Patente dadurch vermieden, dass die Anode aus einer grösseren Anzahl von Nickelstücken *a* zusammengesetzt wird, die in einem aufklappbaren Rahmen *b*, dessen Vorderseite ein Gitterwerk *c* bildet, sich befinden. Durch Kohlenstäbe *f*, die mit den Aufhängern *g* in leitender Verbindung stehen, erfolgt die Stromzufuhr.

Verfahren zur Herstellung von Elektroden-Kernen mit ganz oder teilweise verlorenen Körpern oder Formen. — Karl Krebs in Mariendorf bei Berlin. D. R. P. 96661.

Die Elektroden-Form wird durch Uebereinanderlegen einzelner, entsprechend gestalter Platten, welche entweder durch Stifte oder durch einen geeigneten Rahmen oder Kasten zusammengehalten werden, aufgebaut. Das Material, aus welchem die später zu entfernenden Kerne und Formteile hergestellt werden, ist so beschaffen, dass es nach Fertigstellung der Elektrode durch chemische Processe in lösliche oder sonst entfernbare Stoffe (z. B. lösliche Metallsalze) umgewandelt und dann beseitigt werden kann.

Thermosäule. — The Cox Thermo-Electric Company Ltd. in London. D. R. P. 96660.

Die Anordnung ist derartig getroffen, dass eine aus den einzelnen Thermoelementen gebildete Säule *h* behufs Auswechselung schadhafter Elemente leicht aus dem sie umschliessenden Gehäuse herausgenommen werden kann. Zu diesem Zwecke ist der zwischen Säule und Gehäusewand liegende, das Kühlwasser aufnehmende Raum *a* durch die Dichtungsringe *i* und *j*,

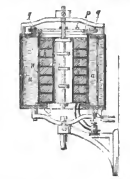


Fig. 48.

in welche die die Säule umgebende Metallhülle *n* sich eindrückt, abgedichtet. Die Dichtungsringe werden durch die Schrauben *q* und den Ring *p* festgepresst.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Peters, Franz. Angewandte Elektrochemie. 3. Band: **Organische Elektrochemie.** Mit 5 Abbildungen. Wien, Pest und Leipzig. A. Hartlebens Verlag. Preis M. 3, elegant gebunden M. 4.

Mit dem vorliegenden Bande über organische Elektrochemie ist das ganze Werk über angewandte Elektrochemie, dessen beide ersten Bände wir schon früher (Jahrgang 97/98, S. 67 im Jahrgang 98/99, S. 85) besprochen haben, vollständig. Dieser letzte Band ist nach denselben Grundsätzen bearbeitet wie die beiden vorhergehenden, und es ist insbesondere die Litteratur in ausgiebigem Masse und mit ziemlicher Lückenlosigkeit berücksichtigt. Dieser Umstand macht das Werk zu einem wertvollen Nachschlagebuch, an der Hand dessen man sich leicht und schnell in hinreichend ausführlicher Weise orientieren kann. Die Anordnung des Stoffes ist eine übersichtliche, und es ist nicht zu zweifeln, dass sich der vorliegende dritte Band rasch viele Freunde erwerben wird.

Lux, Dr. G., Ingenieur. Herausgeber der Zeitschrift für Beleuchtungswesen. **Die wirtschaftliche Bedeutung der Gas- und Elektrizitätswerke in Deutschland,** eine volkswirtschaftlich technische Untersuchung. Leipzig 1898. Verlag von Oskar Leiner. Preis M. 3.

Bei der grossen Rolle, welche die Gas- und Elektrizitätszentralen jetzt in der modernen Technik spielen, ist nicht zu leugnen, dass dieselben einen wesentlichen Faktor darstellen, mit welchem der Volkswirtschaftler zu rechnen nunmehr nicht länger umhin kann. Im vorliegenden Werkchen ist nun der Versuch gemacht worden, die Betriebsergebnisse und die wirtschaftlichen Verhältnisse der Gas- und Elektrizitätswerke in Deutschland im Zusammenhang und in ihrer gegenseitigen Wechselbeziehung zur Darstellung zu bringen. Bei den Grossstädten sind die erhältlichen Daten möglichst ausführlich wiedergegeben worden. Für die übrigen Ortschaften musste notwendigerweise eine Beschränkung auf summarische Uebersicht stattfinden. Das eigenartige und mit grossem Fleiss zusammengestellte Werk wird sicherlich in den weitesten Kreisen Interesse erregen und in vielen Fällen zu Rate gezogen werden.

Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik von **A. Parnicke** (vorm. Oberingenieur der Chemischen Fabrik Griesheim) 2. vermehrte und verbesserte Auflage. 409 Abbildungen. Preis: gebunden M. 12. (Verlag von H. Bechhold, Frankfurt a. M.)

Bereits wenige Jahre nach dem Erscheinen der ersten Auflage wurde eine Neuauflage dieses Werkes erforderlich und musste es, entsprechend den rapiden Fortschritten der Technik, erhebliche Umarbeiten und Vermehrungen erfahren. Unterstützt durch viele wertvolle Mitteilungen von Fachgenossen und durch Preisgabe seiner ungewöhnlichen Erfahrungen und Kenntnisse hat der Verfasser es verstanden, ein Werk zu schaffen, das einzig dasteht und für den technischen Chemiker sowie für den Ingenieur, der in chemischen Fabriken zu thun hat, unentbehrlich ist. Die jetzige Auflage umfasst 13 Abteilungen, die, abgesehen von den neu hinzugekommenen, erheblich umfangreicher geworden sind, was man schon daran erkennen mag, dass diese 2. Auflage um 106 Seiten und 72 Abbildungen vermehrt ist. Unter »Allgemeines« finden wir das »Dichten, Schmieren, Hähne, Ventile und Schieber«; neu hinzugekommen sind hier die elektrischen Beleuchtungseinrichtungen. Dann kommen die Kraft-

quellen, Kraftübertragungen, Transporteinrichtungen, Zerkleinerungsmaschinen, Mischmaschinen, Schmelz-, Auflös- und Auslauge-Vorrichtungen, Konzentrations-Vorrichtungen, mechanische Trennungen einschliesslich Extraktions- and Fraktionsverfahren, Trockenanlagen, Apparate zur Bestimmung des Gewichts, der Temperatur, des Druckes und des Zuges, Ventilations- und Badeeinrichtungen (vollständig neu), gesetzliche Verordnungen. Die Ausstattung des Werkes ist in jeder Beziehung vorzüglich.

Wiedemann, Gustav. Die Lehre von der Elektrizität. 2. umgearbeitete and vermehrte Auflage, zugleich als 4. Auflage der Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus. 4. Band. Mit 269 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1898. Druck und Verlag von Friedrich Viewege & Sohn. Preis M. 32.

Von dem grossen Kompendium der Lehre von der Elektrizität von Wiedemann liegt nunmehr der 4. Band vollendet vor. Nicht mit Unrecht hat man dieses Werk unter die klassischen Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre gerechnet, und es ist in der That ein Arbeiten oder eine wissenschaftliche Bethätigung auf dem Gebiete der theoretischen oder angewandten Elektrizitätslehre heutzutage ohne ständige Benutzung des Wiedemann'schen Werkes kaum denkbar, und jeder neu erscheinende Band desselben hat eine grosse Erleichterung im Auffinden der Litteraturstellen, in der Orientierung über irgend ein Thema, kurzum in der Arbeit an und für sich im Gefolge.

Der vorliegende 4. Band ist durchweg nach den Grundsätzen bearbeitet, welche die vorhergehenden Bände auszeichnen, und welche das ganze Werk schon in früheren Auflagen so wertvoll und so rasch beliebt gemacht haben. Das Werk beschäftigt sich zunächst im Anschluss an den 3. Band mit den Wirkungen der elektrischen Ströme in die Ferne. Es beginnt mit der Induktion, von welcher die Induktion in linearen Leitern, ferner der Einfluss der induzierten Ströme auf den zeitlichen Verlauf der elektrischen Strome in linearen in sich geschlossenen Leitern, weiter die oscillatorischen Entladungen, die Induktion in körperlichen Leitern des Rotationsmagnetismus und endlich Induktionsapparate in 5 Kapiteln ausführlich und mit sorgfältiger und äusserst erschöpfender Berücksichtigung der gesamten Litteratur über diesen Gegenstand abgehandelt sind.

Der nächste Abschnitt handelt über das absolute Mass der elektrischen Konstanten und ist wohl einer der wichtigsten für die Praxis, sodass dessen eingehendes Studium auch jedem Elektrochemiker dringend zu raten ist, um so mehr, als infolge der zweckmässigen Anordnung des Stoffes eine bedeutende Erleichterung im Erfassen des Gegenstandes gewährt wird. Das siebente and letzte Kapitel enthält die hypothetischen Ansichten über das Wesen und die Wirkungsweise der Elektrizität. Hieran schliesst sich ein Litteraturverzeichnis zum Schlusskapitel, in welchem die wichtigsten hierhin gehörigen Abhandlungen and Werke angeführt sind, so dass für denjenigen, der sich eingehender mit der Materie zu beschäftigen beabsichtigt, hier eine wertvolle Handhabe zur Beschaffung der nötigen Litteratur geboten wird.

Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis sowie daran anschliessend ein Namen- und Sachregister bieten eine bedeutende Erleichterung und sind deshalb als eine äusserst wertvolle Beigabe zu betrachten.

Man wird das Erscheinen dieses Bandes, ebenso wie das der früheren in den weitesten Kreisen mit Freuden begrüssen, and es ist zu wünschen, dass das Werk selbst in der Bibliothek keines Elektrochemikers fehlen möchte. Wie Verfasser mitteilt, wird in einem fünften Bande der Elektrizitätslehre das umfangreiche Gebiet der Gasentladungen, bearbeitet von Herrn Prof. E. Wiedemann, zur Darstellung gelangen. Man darf dem Erscheinen dieses letzten Bandes mit Spannung entgegensehen, und wir werden nach seiner Veröffentlichung wieder auf denselben zurückkommen.

Roscoe-Schorlemers kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von Sir Henry E. Roscoe L. L. D., F. R. S. und Dr. Alexander Classen, mit 273 Holzstichen und einer farbigen Spezialtafel. Elfte vermehrte Auflage. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1898. Preis Mk. 7,50.

Schon seit vielen Jahren erfreut sich das kurze Lehrbuch der Chemie von Roscoe-Schorlemer einer ständig wachsenden Beliebtheit und in immer ausgedehnterem Masse wird es sowohl als Lehrbuch wie als Nachschlagebuch benutzt. Es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollten wir über das so vorzügliche, alt bewährte und schon seit vielen Jahren eingeführte und bekannte Werk noch viele Worte machen. Wir machen deshalb an dieser Stelle unsere Leser lediglich auf das Erscheinen der neuen nunmehr elften Auflage aufmerksam und bemerken, dass dieselbe bis auf den neuesten Standpunkt der Wissenschaft fortgeführt ist und sich ihren Vorgängern in jeder Hinsicht würdig anschliesst.

Lommel, Prof. Dr. E. v. Lehrbuch der Experimentalphysik. Mit 430 Figuren im Text und einer Spektraltafel. Vierte Auflage. Leipzig 1897. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 6,40, gebunden M. 7,20.

Das vorliegende Werk stellt sich die Aufgabe, die Grundlehren der Physik dem heutigen Standpunkt unserer Kenntnisse gemäss ohne ausgedehnte mathematische Entwickelung allgemein verständlich darzulegen. Die ganze Anordnung desselben entspricht dem historischen Entwicklungsgang der Wissenschaft, und schon durch diesen Umstand, durch welchen das Fortschreiten vom Einfacheren zum Komplizierten gewährleistet ist, gewinnt das Buch grosse Vorzüge, da niemals später Folgendes vorausgesetzt, sondern stets auf früher Besprochenes zurückgewiesen wird. Durch Anwendung von zweierlei Schriftart ist der Text in der Weise eingeteilt, dass er in einen grösser gedruckten zusammenhängenden Lehrgang zerfällt, für dessen Verständnis nur die elementarsten mathematischen Kenntnisse nötig sind, sowie in eingeschaltete Kapitel, deren Studium dem Besucher der Mittel- und Hochschulen nötig ist und welche die wichtigsten mathematischen Darstellungen enthalten. Die vierte Auflage ist in mannigfacher Hinsicht verbessert und bis auf die neue Zeit fortgeführt, und das Buch kann mit gutem Gewissen als ein vorzügliches Lehrbuch empfohlen werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- and Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. H. 20441. Thermoelement. — Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21. T. 5621. Elektrische Sammelbatterie. — Alb. Trihelborn, Buenos Ayres, Calle de Bolivar 355; Vertr.: M. Ehrenhucber, Berlin W., Leipzigerstr. 115/16.

Kl. 21. F. 10692. Umkehrbare galvanische Batterie. — J. Ensign Fuller, New-York, 11 Warren Street; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin NW., Luisenstr. 43/44.

Kl. 21. K. 14823. Vorrichtung zur Beseitigung des Bodensatzes aus Sammlerzellen etc. — W. Kyling, Hagen i. W.

Kl. 21. E. 5988. Messgerät für Wechselströme. — Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21. R. 11162. Induktions-Messgerät für Dreiphasenstrom. — Carl Raab, Kaiserslautern, Rheinpfalz.

Kl. 21. B. 21721. Elektrischer Ofen. — George Dexler Burton, Boston.

Kl. 21. C. 7300. Voltametrischer Lademelder für Sammelbatterieen. — Fritz Cremer, Charlottenburg, Englische Str. 22.

Kl. 21. P. 9482. Aufbau von Elektroden, welche von abwechselnd übereinander gelegten gewellten und glatten, hohlkegelstumpfförmigen Blechen gebildet werden. — Henri Pieper fils, Lüttich; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21. A. 5471. Elektrischer Sammler. — Akkumulatorenfabrik „Maarssen", Maarssen, Holland; Vertr.: Hugo Pataky und Wilhelm Pataky, Berlin NW., Luisenstr. 25.

Kl. 40. J. 4572. Verfahren zur Behandlung zusammengesetzter, eisen-, blei-, kupfer- und zinkhaltiger Erze oder Rückstände. — Louis Paul Emile Jacob, Paris; Vertr.: Dr. Rich. Wirth, Frankfurt a. M.

Kl. 40. B. 22811. Verfahren zur Gewinnung der Edelmetalle aus den Amalgamen. — Em. Bohon, Anderlecht bei Brüssel; Vertr.: F. A. Hoppen und Max Mayer, Berlin, Charlottenstr. 3.

Kl. 40. 14443. Elektrischer Ofen mit Glühleiter. — Hudson Maxim, London, und William Henry Graham, Trowbridge; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin NW., Dorotheenstr. 32.

Kl. 40. R. 11347. Elektrischer Schmelzofen. — Isajah Lewis Roberts, Niagara-Falls; Vertr.: Fr. Meffert und Dr. S. Humburger, Berlin W., Leipzigerstr. 19.

Kl. 75. S. 11224. Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode. Solvay & Cie., Brüssel; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin NW., Hindersinstr. 3.

Kl. 75. L. 12203. Als Diaphragma wirkende Doppelpolelektrode. — Erich Langguth, Aachen, Templergraben 62.

Kl. 75. Sch. 11623. Verfahren zur Elektrolyse von Lösungen unter Anwendung von vermindertem Druck. — Ernst Schwartz, Berlin, Schillingstr. 35a.

Kl. 40. S. 11273. Verfahren der elektrischen Destillation. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Erteilungen.

Kl. 21. 99101. Flüssigkeitskondensator; 2. Zus. z. Pat. 92564. — Ch. Pollak, Frankfurt a. Main, Mainzerlandstr. 253.

Kl. 40. 99128. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Phosphormetallen. — L. Dill, Frankfurt a. M., Zeil 67.

Kl. 40. 99342. Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder Metalllegierungen und Carbiden mit Hilfe des durch Patent No. 94405 geschützten Verfahrens; Zus. z. Pat. 93744. — Dr. H. Aschermann, Cassel, Terrasse 5.

Kl. 21. 99149. Thermoelektrische Batterie und Verfahren zur Herstellung ihrer ringförmigen Elemente. — E. Angrick, Berlin SW., Kreuzbergstr. 37/38.

Kl. 40. 99232. Geschlossener elektrischer Schmelzofen mit einseitiger Schüttung. — Dr. W. Rathenau, Bitterfeld.

Kl. 75. 99344. Darstellung kaustischer Alkalien aus den entsprechenden Carbonaten mittels Strontianhydrats. — N. T. Bacon, Peace Dale, R. J., V. St. A.; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin NW., Luisenstr. 43/44.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 97339. Elektrodenplatte aus über und neben einander liegenden Bleilamellen. — Otto Siedentopf, Berlin, Leipzigerstr. 131.

Kl. 21. 97732. Akkumulator für medizinische Zwecke mit elektro-magnetischem Polanzeiger, einer mittels Kordelschrauben abschraubbaren Sicherung und Stöpselkontakten für Kraft- und Lichtentnahme. — Paul Volland, Berlin, Prinzenstr. 87.

Kl. 21. 99152. Drehbares Kohlenpulver-Mikrophon mit zwischen Schraubenkopf und Mutter drehbarer Kapsel und Befestigung durch diese Schraube. — Franz Müller & Co., Berlin.

Kl. 21. 97819. U-förmiger Elektromagnet für Induktionsapparate, bei dem der eine Schenkel geteilt und ein Teil zum Zwecke der Regulierung verschiebbar ist. — L. Behrendts, Berlin, Culmstr. 7/8.

Kl. 21. 97566. Akkumulator, dessen Platten aus je einem Kohlenrahmen mit einer Füllmasse aus Retortenkohle und Blei-Oxyd bezw. -Superoxyd bestehen und in einem Teig aus Gips und Schwefelsäure untergebracht sind. — Paul Trautmann, Breslau, Friedrich-Wilhelmstr. 40b.

Kl. 21. 99153. Kohlenpulver-Mikrophon mit von aussen bewirkter Federregulierung. — Franz Müller & Co., Berlin.

Kl. 40. 99102. Trichterförmiger Schutzdeckel bei Schmelzöfen für Metalllegierungen. — F. W. Minck, Berlin, Thurmstr. 71.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 7. 1. Oktober 1898.

ÜBER DIE VERGLEICHENDE DARSTELLUNG VON AKKUMULATOREN.

Von *P. Schoop* (Hall i. Tyrol) und *H. Benndorf* (Wien).

(Ausgeführt im Physikalisch-Chemischen Institut (Professor F. Exner) in Wien).*

Mit vorliegender Arbeit ist der Versuch gemacht worden, Akkumulatoren verschiedener Systeme so mit einander zu vergleichen, dass das für eine gegebene Beanspruchung tauglichste System erkannt werden kann. — Die sicherste Methode besteht darin, die zu prüfenden Elemente in den in Aussicht genommenen Betrieb einzustellen und abzuwarten, welches System sich unter den vorliegenden Verhältnissen am besten und längsten bewährt. Dieses rein empirische Verfahren lässt sich aber oft nicht anwenden, entweder weil der betreffende Betrieb noch nicht im Gange ist oder weil die Entscheidung über die Wahl des Akkumulators möglichst schnell getroffen werden soll. Wenn aber nicht allein die Lebensdauer ermittelt werden soll, sondern zugleich gefragt wird, warum die Akkumulatoren verschiedenes Alter erreichen, genügt obige Methode selten mehr. Zwar wird ein erfahrener Akkumulatorentechniker im Stande sein, sich durch den blossen Anblick der fraglichen Akkumulatoren bezw. deren Platten vor und nach dem Gebrauch gewisse Ansichten über das verschiedene Verhalten derselben zu bilden. — Ungleich zuverlässigere Anhaltspunkte liefert die physikalische Beobachtung der Versuchsobjekte während der Prüfungszeit. In Nachfolgendem ist der gewöhnlichste Fall, dass die zu vergleichenden Akkumulatoren mit Umgehung der Betriebsdauerprobe beurteilt werden sollen, an drei möglichst heterogenen Systemen zu Grunde gelegt. —

Die oft gestellte Frage, welcher Akkumulator eigentlich der beste sei, lässt sich in dieser Allgemeinheit nicht beantworten, so wenig, als sich etwa darüber eine Entscheidung treffen lässt, ob Wasserrad oder Turbine besser sei. In jedem einzelnen Falle sind vorhandene Verhältnisse massgebend, welche die Art der anzuwendenden Maschine bestimmen. Der Akkumulator wird den mannigfaltigsten Beanspruchungen unterworfen und es existiert bis jetzt noch kein Universal-Akkumulator, der in jeder Hinsicht der beste und für alle Verhältnisse angezeigt erscheint. Auch ist unwahrscheinlich, dass je ein solcher Akkumulator auftauchen werde.

Im Gegenteil sind für die verschiedenen Verwendungsarten ganz spezielle Konstruktionen ausgebildet worden. Hier hat sich ein System für stationäre Beleuchtungsbatterien bewährt, das aber für transportable Zwecke, wie z. B. Eisenbahnwagenbeleuchtung ganz ausser Frage kommt. Dort nimmt ein anderes System den Vorrang bei der Verwendung zur elektrischen Traktion von Tramwagen in Anspruch, das die Konkurrenz für stationäre Batterien nicht aushalten könnte. — Es kann sich daher nur um die Frage handeln, welches Fabrikat für eine bestimmte, in Aussicht genommene Arbeitsweise das empfehlenswerteste sei. Die Ant-

wort lautet: dasjenige, das bei stets genügender Leistung und befriedigendem Nutzeffekt grösste Betriebssicherheit und geringste Unterhaltungskosten zeigt. Die Anschaffungskosten kommen in der üblichen Amortisationsquote und Verzinsung zum Ausdruck welche oft den grösseren Teil des Postens »Unterhaltungskosten« ausmachen.

So zahlreich die bekannt gewordenen Untersuchungen an Blei-Akkumulatoren (welche letztere ausschliesslich in Betracht fallen) sind, so selten scheint versucht worden zu sein, Parallelen zwischen verschiedenen Typen zu ziehen. Dieser Umstand darf vielleicht als ein Beweis dafür angesehen werden, dass die eben erwähnte Aufgabe nicht so leicht ist.

Der Blei-Akkumulator kann auf zwei verschiedene Arten untersucht werden. Einmal chemisch-analytisch und dann physikalisch. Die chemische Analyse müsste sich auf die Ermittelung derjenigen Unreinheiten oder Beimengungen im Akkumulator bezw. der Säure und den Elektroden, beziehen, welche erfahrungsgemäss von schädlichem oder störendem Einfluss sind. Es gehören hierher z. B. Chlor, Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, fremde Metalle wie Mangan, Eisen, Kupfer, Silber. Nachdem aber schon Spuren dieser Körper unheilvoll wirken, erscheint die chemische Analyse nicht nur sehr schwierig sondern auch unsicher. Zudem zöge solches analytisches Verfahren die ganze oder teilweise Zerstörung der Versuchsobjekte nach sich, ein Umstand, der lieber vermieden wird. Es empfiehlt sich daher ausnahmslos, zuerst die physikalische Methode einzuschlagen und erst nach Erledigung dieser noch durch chemische Reaktionen auf das eventuelle Vorhandensein oben genannter Substanzen zu prüfen.

Ein Ueberblick über die bis in die jüngste Zeit veröffentlichten Untersuchungen an Akkumulatoren zeigt, dass sich diese in der Hauptsache auf die Ermittlung von Kapazität, Nutzeffekt und Widerstand der betrachteten Elemente beziehen.

Die **Kapazität** d. h. diejenige Strommenge, welche dem Akkumulator entzogen werden kann, bis die Klemmenspannung um einen bestimmten Prozentsatz des Anfangswertes gefallen ist, bildet bei den älteren einschlägigen Arbeiten den Hauptgegenstand des Interesses. Dieselbe richtet sich nach der Stromstärke oder Intensität, mit welcher der Akkumulator entladen wird und nimmt ab, wenn letztere ansteigt.

Es hat sich im Verlauf der Zeit eine Art stillschweigendes Uebereinkommen gebildet, wonach die, innerhalb 10% Spannungsabfall bei der Entladung erhaltliche Strommenge, in Ampèrestunden ausgedrückt, als Kapazität bezeichnet wird, wobei die Stromstärke der Entladung konstant zu halten ist. Zeigt z. B. das vollgeladene Element, nachdem etwa zwölf Stunden seit Beendigung der Ladung verstrichen sind, bei der Entladung mit 100 Ampère 2,00 Volt Klemmenspannung beim Beginn der Entladung, und ist nach $3^1/_2$ Stunden die Klemmenspannung gerade auf 1.80 Volt angelangt, so ist die Kapazität — bei 100 Ampère Entladestromstärke — 350 Ampèrestunden. Die Entladung unterhalb 1.80 Volt Klemmspannung fortzusetzen, würde nur noch einen geringen Bruchteil der bereits erhaltenen Kapazität liefern, selten mehr als 5—10% davon und überdies der Haltbarkeit der Elektroden schädlich sein. — Die Kapazitätsabnahme bei zunehmender Entladungsintensität ist nicht gleichartig bei den verschiedenen Systemen, sodass, um ein genaueres Bild der Kapazität zu gewinnen, die Ermittelung dieser bei mehreren Entladungsintensitäten nötig wird. Es kann z. B. der in Prüfung befindliche Sammler mit sechs verschiedenen Stromstärken, welche Entladungszeiten von 20, 10, 7, 5, 3, 1 Stunden entsprechen, entladen (jedesmal bis 10% Abfall der Klemmspannung) und die erhaltenen Werte fur die Kapazitäten als Abscissen, die zugehörigen Werte für die Stromstärken als Ordinaten eingetragen werden. Die Verbindung der Kreuzpunkte stellt die K a p a z i t ä t s c u r v e des Sammlers dar. Eine neuere Zusammenstellung derartiger Kapazitätswerte rührt von W. P e u k e r t (Ztschr. f. Elektrot. 1897) her. —

Man kann auch von der **Ladekapazität** des Akkumulators sprechen, derjenigen Elektrizitätsmenge, welche bei bestimmter, konstant erhaltener Ladeintensität in jenen hineingesandt werden kann, bis die Klemmenspannung nicht mehr wächst. Durch Ermittelung dieser bei verschiedenen Ladungsstromstärken lässt sich die **Kapazitätskurve der Ladung** konstruieren, als Gegenstück zu der vorhin erwähnten Kapazitätskurve der Entladung. Diese beiden Kurven sind durchaus nicht identisch sondern zeigen hochinteressante Abweichungen von einander. Der Grund, wesshalb den Ladungskapazitäten bisher beinahe gar keine Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, liegt vielleicht in der Unsicherheit oder Schwierigkeit der Bestimmung solcher, denn vom technischen wie wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, beanspruchen

diese ebenso viel Beachtung als die Entladungskapazitäten. —

Beide Kapazitäten sind veränderlich mit der Zeit; gewöhnlich nehmen dieselben mit der Betriebsdauer ab, selten zu. Sinkt die Entladungskapazität unterhalb die fur den ungestörten Betrieb erforderliche Grenze, so ist der Zeitpunkt eingetreten, zu dem der Akkumulator als ganz oder teilweise ausgedient Neuersatz oder Reparatur unterzogen werden muss. Hat die bis zu diesem Punkt vom Akkumulator geleistete Arbeit der Erwartung entsprochen, oder übersteigen die über einen längeren Zeitraum erforderlichen Reparaturen das zulässige Maximum nicht, so wird der betrachtete Sammler Befriedigung geben.

Die Ursache des Kapazitätschwundes lässt sich jedoch aus derartigen Kapazitätsermittelungen nicht erkennen, ebensowenig, als der Anteil, den jede der beiden Elektroden im Akkumulator an der Gesamt-Kapazität hat. F. Streintz hat zum ersten mal nachgewiesen, dass die beiden Elektroden in der Regel verschiedene Kapazitäten zeigen. (Wiedemanns Ann. Bd. 27, S. 178). Es genügt, dass die eine der Elektroden erschöpft sei, damit zugleich das ganze Element abfalle; die Kapazität des Akkumulators fällt ungefähr mit derjenigen der schwächern Elektrode zusammen. Welches die Elektrode mit der kleinern Kapazität ist, kann nur nach der von Fuchs begründeten Methode mit Hülfselektrode erkannt werden. Darnach werden die Potentialdifferenzen zwischen einer dritten Elektrode, der Hulfselektrode — als welche gewöhnlich ein Zink- oder Kadmiumstab dient — und den Bleischwamm- resp. Bleisuperoxydplatten gemessen, wobei sich die Veränderungen der Potentiale an der Bleischwammelektrode und an der Superoxydelektrode, je einzeln betrachtet, ergeben. Es können so die Kapazitäten jeder Elektrode für sich ermittelt werden. Leider sind derartige, mit Hülfselektroden ausgeführte Messungen sehr spärlich vorhanden, ein Umstand, der die Heranziehung älterer Bestimmungen an Akkumulatoren zu Vergleichen fast unmöglich macht. Merkwürdigerweise sind auch in den letzten Jahren noch Kapazitätsmessungen vorgenommen worden, bei denen die Rolle der einzelnen Elektroden ausser acht gelassen wurde, trotzdem solche Resultate kaum einen Einblick in die Funktion des Elementes gewähren.

Bei der Diskussion des **Nutzeffekts** von Akkumulatoren, mit Hinblick auf die kritische Vergleichung von einander verschiedener Systeme, treten die eben beruhrten Momente wieder vollzählig auf. Unter Nutzeffekt wird das Verhältnis der in dem Akkumulator geladenen Elektrizität zu der bei der darauf folgenden Entladung entnommenen Elektrizität verstanden, wobei als Ende der Entladung der 10 proz. Abfall der Klemmenspannung und als Ende der Laduug das Stationärwerden der Klemmenspannung gilt. — Nutzeffektsbestimmungen werden zweckmässig mit Kapazitätsermittelungen verbunden, indem in regelmässigen Zeitintervallen die Klemmenspannung des Versuchsobjekts gemessen wird. Werden dann jedesmal die Produkte von Stromstärke und Zeit oder die bis zum betrachteten Moment ein — bezw. ausgeleiteten Ampèrestunden als Abcsisse und die zugehörige Klemmenspannung als Ordinate aufgetragen, so schliesst die Verbindungslinie der Kreuzpunkte zusammen mit den beiden Axen eine Ebene ein, deren Inhalt ein Mass für die dem Akkumulator entnommene, resp. zugeführte Elektrizität vorstellt. Das Verhältnis der für die Ladung erhaltenen Fläche zu der bei der Entladung erhaltenen zeigt den Nutzeffekt des Akkumulators bei den betreffenden, angewandten Intensitäten der Ladung und Entladung an. Durch einen registrierenden Wattmesser lassen sich die Werte für die erwähnten Ebenen auf automatischem Wege erhalten.

Wird bei der Ladung wie Entladung dieselbe Stromstärke eingehalten, so tritt der Einfluss des Widerstands des Sammlers auf den Nutzeffekt etwas deutlicher hervor. (Die neulich geäusserte Vermutung, dass eine einzige Nutzeffektsbestimmung genügen dürfte, um das Verhalten eines Akkumulators bei irgend einer anderen Beanspruchungsintensität zu charakterisieren (siehe Februarheft der Ztschr. f. Elch. 1898) ist unzutreffend. —)

Tritt im Laufe der Zeit eine Verschlechterung des Nutzeffekts ein, so ist wieder nur die gesonderte Betrachtung des Nutzeffekts der beiden Elektroden im Stande, erkennen zu lassen, welche Elektrode hauptsächlich am Rückgang des Nutzeffekts beteiligt ist und wie sich dieser auf die einzelnen Elektroden verteilt.

Je höher die Intensität der Ladung oder Entladung steigt, desto tiefer sinkt naturgemass der Nutzeffekt; die Bleischwammplatten sind in der Regel glatter reversibel als die Superoxydplatten und zeigen besseren Nutzeffekt als letztere.

Auch ist der Nutzeffekt bezw. die Reversibilität der Elektroden nicht gleichartig uber die ganze Entladungs- resp. Lade-

zeit, sondern am Beginn am besten und gegen den Schluss hin am schlechtesten. Aus den später anzuführenden graphischen Darstellungen geht das Gesagte deutlicher hervor. — Vielleicht dürfen diese Erörterungen dazu beitragen, dass bei zukünftigen Nutzeffektsermittelungen der Rolle der einzelnen Elektroden mehr Aufmerksamkeit geschenkt, d. h. ebenfalls die Hülfselektrode in Anwendung gebracht würde[1]). Mit der Abnahme des Nutzeffekts ist immer auch Kapazitätsabnahme verbunden, wenn von den Fallen abgesehen wird, in denen durch mangelhafte Behandlung, namentlich ungenügende Ladung, die Elektroden zu weitgehende Sulfatierung erleiden und dadurch schwieriger reversibel werden, resp. einen abnormal hohen Widerstand annehmen. Bei derartiger Sachlage lässt sich erfahrungsgemäss durch geeignete Überladungen der Akkumulator wieder zur normalen Kapazität und dem üblichen Nutzeffekt zurückführen. —

Den **Widerstand** zur vergleichenden Betrachtung von Akkumulatoren heranzuziehen, bietet mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse, weshalb hier von längern bezüglichen Ausführungen Abstand genommen werden kann. Für die nähere Definition, was unter den Begriff Widerstand des Akkumulators fällt, mag auf das vorerwähnte Handbuch verwiesen werden. Doch wird es nützlich sein, im Hinblick auf die Beurteilung der nachfolgenden graphischen Darstellungen die Resultate der bisherigen Widerstandsermittelungen kurz zu übersehen.

Von den technisch wenig in Betracht fallenden Miniatur-Akkumulatoren, wie z. B. Taschenakkumulatoren, abgesehen, zeigt sich bei allen Systemen, dass der Widerstand sehr klein ist und für die üblichsten Grössen (mit zwischen 200 und 1000 Ampèrestunden liegender Kapazität) von wenigen Tausendstel bis zu einigen Zehntausendstel Ohm variiert. Leider ist noch keine Methode bekannt, nach welcher sich so kleine Widerstände einwurfsfrei ermessen lassen. — Am ehesten liesse sich aus der Wärmeentwickelung, welche während der Ladung oder Entladung im Akkumulator auftritt, ein sicheres Mass für den Widerstand des Elementes gewinnen. Doch scheint der Widerstand während der Dauer einer Ladung oder Entladung nicht konstant zu bleiben. Die zuverlässigsten Angaben hierüber stammen von Ayrton; darnach wächst der Widerstand, wenn der Akkumulator entladen wird bis zum Ende der Entladung. — Bei der Wiederladung nimmt der Widerstand ab und erreicht wieder das ursprüngliche Niveau. Dass der Widerstand bei Akkumulatoren, die längere Zeit entladen stehen geblieben sind, ausserordentlich hoch steigen kann, ist den Praktikern bekannt. — Nach F. Streintz (Wiedemann's Ann. Bd. 43 (1893) ist aber der Widerstand auch von der Beanspruchungsintensität des Akkumulators abhängig, was von Greef (Inaugural - Dissertation, Marburg 1895) bestätigt wird.

Die Untersuchungen von Nernst und Hagn (Ztschr. f. Elch. 1896/97 S. 421) bilden eine willkommene Bestätigung der Ayrton'schen Resultate, stehen aber im Gegensatz zu den Arbeiten von F. Streintz, indem diese Autoren den Widerstand von der Stromstärke der Ladung oder Entladung unbeeinflusst finden. — Bei der von F. Streintz wie auch von Greef befolgten Versuchsanordnung kann, wie Nernst mit Recht darauf hinweist, die Polarisation die Messungen beeinflussen, während die Methode der Brückenanordung mit Kondensatoren, wie die Wiederstandsbestimmung nach F. Kohlrauseh, für sehr kleine Flüssigkeitswiderstände keine scharfen Messungen mehr zuzulassen scheint. —

Die Verteilung des Widerstandes auf die einzelnen Elektroden haben Nernst und Hagn an einem Tastenakkumulator von 2 Ampèrestunden Kapazitat geprüft. Kontrollversuche an anderen Akkumulatoren und von anderer Seite fehlen.

Mit Ausnahme der wertvollen Beiträge von F. Streintz und W. Nernst ist an allen andern Akkumulatorenprüfungen auszusetzen, dass das Versuchs-Objekt immer als etwas Einheitliches, Ganzes behandelt worden ist. Im Zusammenhang damit fehlt auch gewöhnlich die nötige Beschreibung des geprüften Apparates, sodass sich die zahlreichen, umfangreichen Messungen älteren Datums weder zum Vergleich noch zu sonst Etwas heranziehen lassen. — Sollen Messungen über irgend ein System mehr als nur Zahlenreihen vorstellen, so sind folgende Faktoren so genau und ausfuhrlich als möglich zu beschreiben:

1. Gewicht, Konstruktion (Oberfläche, Plattendicke etc.) und sonstige Beschaffenheit der Superoxydelektrode.
2. Gewicht, Konstruktion (Oberfläche, Plattendicke etc.) der Bleischwammelektrode.
3. Gewicht, Konzentration und Reinheit des Elektrolyts.

---

[1]) In manchen Punkten eingehender behandelt, finden sich die mit verschiedenen Hülfs-Elektroden erhaltenen Resultate in dem »Handbuch der elektrischen Akkumulatoren« von P. Schoop, Verlag f. Enke, Stuttgart 1898.

4. Abstand der Platten von einander, von den Wänden und dem Boden des Gefasses.

5. Aufbau der Elektroden zum Akkumulator (Art der Isolirungsvorrichtung, des Gefasses etc.).

Zu 1. ist das Gewicht des Trägers für sich und des aktiven Materials für sich ausserordentlich wünschenswert, gerade wie bei 2. — Wenn daher andere Umstände dies nicht verbieten, empfiehlt es sich, je eine Superoxydplatte und Bleischwammplatte oder überhaupt ein Stück jeder der beiden Elektroden zu opfern und daran die genauen Mass- und Gewichtsverhältnisse festzustellen, die Messungen aber mit dem derart reduzierten Element vorzunehmen. — Von grossem Nutzen für die allgemeinere Verwendbarkeit der Messungen müsste es ferner sein, wenn überall eine ähnliche Versuchsanordnung zu Grunde gelegt würde. Mit demselben Aufwand an Zeit und Kraft und vielleicht einem geringen Mehraufwand von Anlagekosten lässt sich irgend eine Prüfung ebensogut wissenschaftlich genau als flüchtig und unzuverlässig ausführen. Der Strommesser lässt sich durch ein Kupfervoltameter bequem auf die Richtigkeit seiner Anzeigen kontrollieren, sodass eigentlich die Hauptsache ein guter Spannungsmesser ist. Dieser darf keinen zu geringen Widerstand haben, soll sich momentan und aperiodisch einstellen und konstante Genauigkeit zeigen. Das bekannte Voltmeter der **Weston**-Elektrical-Instrument Co. genügt allen Anforderungen.

Das übliche Instrument giebt fur 3 Volt einen Ausschlag über 150 Skalenteile, wobei die Zehntel geschätzt werden können, sodass die Spannung des Elements auf $^1/_{1000}$ genau abgelesen werden kann. Der Widerstand von 400—600 Ohm ist so gross, dass selbst kleinere Hülfselektroden noch genaue Messungen zulassen.

Die Hauptannehmlichkeit des Weston-Voltmeters beruht aber darin, dass die Zeigereinstellung so rasch und scharf geschieht, dass nur ein Bruchteil einer Sekunde vom Moment des Strominpulses an verfliesst, bis die Ablesung stattfinden kann. Selbst die besten physikalischen Instrumente, wie die Galvanometer nach W i e d e m a n n und von C a r p e n t i e r stehen, was Zuverlässigkeit anbelangt, hinter Westons Instrument zurück. —

Als **Hülfselektrode** ist ein Kadmiumstengel von der Grösse eines Zeichnungsstifts empfehlenswert; es genügt, wenn die benetzte Kadmiumfläche 10 □cm beträgt. Je grösser der Widerstand des Westons ist, desto kleiner kann die Kadmium-Elektrode genommen werden, ohne dass eine die Messung störende Polarisation auftritt.

Es werden hintereinander beobachtet:

1. Spannung zwischen Kadmium- und Bleischwammelektrode während des Stromdurchgangs.

2. Spannung zwischen Kadmium- und Bleischwammelektrode bei unterbrochenem Stromkreis.

3. Spannung zwischen Kadmium- und Bleisuperoxydelektrode während des Stromdurchgangs.

4. Spannung zwischen Kadmium- und Bleisuperoxydelektrode bei unterbrochenem Stromkreis.

5. Spannung zwischen Sehwammelektrode und Superoxydelektrode während des Stromdurchgangs (Klemmenspannung).

6. Spannung zwischen Schwammelektrode und Superoxydelektrode bei unterbrochenem Stromkreis (Elektromotorische Kraft).

Bei zweckentsprechender Anordnung und etwas Uebung lässt sich diese Serie leicht in 1—2 Minuten absolvieren. Hat man die Angabe des Instruments bei geschlossenem Stromkreis beobachtet, so wird der Unterbrechungshebel auf einen Moment gelöst und die V e r ä n d e r u n g der Zeigereinstellung notiert, d. h. der Sprung nach Vorwärts (bei Entladung) oder Rückwärts (bei Ladung) beobachtet. — Diese Messungen, in passenden Zeitabständen wiederholt und bei verschiedenen Intensitäten der Entladung und Ladung durchgeführt, liefern ein erschöpfendes Bild des Akkumulators bezw. dessen Verhaltens.

Bei der von uns angewendeten **Versuchsanordnung**, welche in Figur 49 schematisch aufgezeichnet ist, diente als Spannungsmesser ein Deprez - D'Arsonval - Galvanometer von Carpentier (G). Durch einen Vorschaltwiderstand (M) von 200000 Ohm und einen Shunt (Glühlampe für 100 Volt und 16 N. K.) wurde die Empfindlichkeit des Instruments so eingestellt, dass bei der Ablesung (mit Fernrohr und Skala) ein Teilstrich etwa $^1/_{100}$ Volt entsprach. Durch ein Clarkelement (N) wurde täglich einigemale die Empfindlichkeit kontrolliert, welche indessen genügend konstant blieb.

Der Kadmiumstengel hatte 8 mm Durchmesser, war 100 mm lang und tauchte zur Hälfte seiner Länge in die Säure des zu prüfenden Akkumulators. Gewöhnlich wurde der Stab in eine Ecke des Gefässes eingehängt, doch zeigte sich die Lage desselben gegenuber den Elektroden von keinem Einfluss auf die Resultate, solange die Berührung

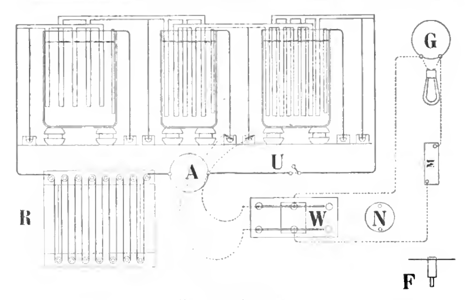


Fig. 49. Versuchsanordung.

des Kadmiums mit den Elektroden vermieden wurde. Ein Kupferdraht, welcher am obern Ende des Kadmiumstabes mit Zinn aufgelötet war, vermittelt die Ableitung zu einem Quecksilbernapf, von welchem aus die Verbindung mit einer Wippe und durch diese mit dem Galvanometer geschieht. Die Lötstelle wurde, um Säuredämpfe abzuhalten, sorgfältig mit Asphaltlack angestrichen.

Von der Pohl'schen Wippe (W) gehen zwei dünne, biegsame Kabelschnüre, welche an den Enden mit amalganierten Kupferhaken versehen sind, zu je zwei Quecksilbernäpfen, sodass durch passendes Einhängen der Kupferhaken in diese die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Punkten eingeschaltet werden kann. — Die drei Versuchselemente sind durch Bleilötung hintereinander verbunden und stehen auf Isolatoren. — Zum Messen der Stromstärke wurde ein geaichtes Ampèremeter (A) das bis auf 35 Ampère anzeigte, benutzt. Mittelst eines Regulierwiderstands (R) konnte die Stromstärke konstant erhalten werden. Ein Aräometer lieferte die Angaben für das spezifische Gewicht der Säure und ein ebenfalls in den Elektrolyt tauchendes Thermometer diente zur Kontrolle der Temperatur.

Oblasser-Gülcher- und Baumgarten-Akkumulator hatten sämtlich ungefähr gleich grosse Kapazität und blieben während der ganzen Dauer der Versuche hintereinander geschaltet. — Zunächst wurden einige Ladungen und Entladungen vorgenommen, letztere mit 15, 7 und 10 Ampère, wobei die Ladung jedesmal innerhalb 24 Stunden nach Schluss der Entladung und stets mit 7 Ampère erfolgte, bis an beiden Elektroden Gase aufstiegen. Es wurde hierbei immer $^1/_5$ der vorgängig entladenen Kapazität im Ueberschuss geladen. Die Annahme, dass durch diese Vorbehandlung die Akkumulatoren in »normalen« Arbeitszustand eingeführt worden seien, hat sich im Verlauf der nun folgenden, scharf beobachteten Entladungen bestätigt. Im Zeitraum von vierzehn Tagen (vom 6. bis 18. August 1897) wurden sechs auf einanderfolgende Entladungen, nämlich mit 21, 16, 7, 3, 31 und 11 Ampère Stromstärke verfolgt. Von den, auf jede dieser Entladungen folgenden Ladungen, stets mit 7 Ampère Stromstärke, wurden zwei Ladungen (am 12. und 14.) in gleicher Weise wie die Entladungen durch Messungen fixiert.

Bedeutung der gemessenen Potentialdifferenzen.

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Polen (oder Elektroden) zu irgend einem Zeitpunkt während einer Entladung

oder Ladung wird als Klemmenspannung des Elementes bei der betreffenden Zeit bezeichnet. Es ist die praktisch wichtigste Grösse, welche mit der Entladungsstromstärke multipliziert, die Entladungsintensität ausmacht. Letztere, multiplizirt mit der Zeitdauer der Entladung, bestimmt die Grösse der nutzbaren Entladungsarbeit, welche der Akkumulator bei einer bestimmt normierten Entladungsintensität realisieren lässt. — Die unmittelbar nach dem Unterbrechen des Stromkreises beobachtete Potentialdifferenz stellt die elektromotorische Kraft des Akkumulators zu dem betreffenden Zeitpunkte dar. Diese zu messen, bietet deshalb Interesse, weil die Veränderung der elekromotorische Kraft nicht genau gleichen Schritt hält mit derjenigen der Klemmenspannung und durch Vergleichung der (für dieselben Zeiten gültigen) Werte ein Urteil über die Depolarisationsfähigkeit der Elektroden gewonnen werden kann, über die Geschwindigkeit, mit welcher die an den Platten beim Stromdurchgang abgeschiedenen Ionen beseitigt werden. (Die von M. Faraday eingeführte Bezeichnung »Ionen« wird hier in der Faraday'schen Auffassung gebraucht und im Gegensatz zu den »freien Ionen« (?) der Arrhenius'schen Theorie). Nachdem die gleichzeitige Ermittlung der Klemmenspannung und elektromotorischen Kraft nicht gut angeht, wurde bei den nachfolgenden Messungen die elektromotorische Kraft stets möglichst rasch (etwa eine Sekunde) nach der Messung der Klemmenspannung beobachtet.

Nach früheren Ermittlungen von F. Streintz darf angenommen werden, dass bei mässigen Entladungsintensitäten und während des grössten Teils der Entladung die so erhaltenen elektromotorischen Kräfte mit der bei geschlossenem Stromkreis wirklich vorhandenen elektromotorischen Kraft annähernd übereinstimmen. Dagegen ist dies bei der Ladung und auch gegen das Ende der Entladung nicht mehr der Fall. Die »Erholung« der Elektroden geht hier schon so langsam vor sich, dass die Messungen unsicher werden. Deshalb ist auch den letzten Werten der in den Fig. II bis IX aufgezeichneten Kurven keine besondere Verlässlichkeit beizulegen, ebenso wie die elektromotorischen Kräfte der Ladungskurven nur grobe Annäherungen vorstellen können. —

Die zwischen Kadmiumstengel und Superoxydelektrode bei geschlossenem Stromkreis gemessene Potentialdifferenz zu dem Wert für die Potentialdifferenz zwischen Schwammelektrode und Kadmiumstengel addiert, ergiebt die Klemmenspannung des Akkumulators. Wie die Tabellen zeigen, ist die Uebereinstimmung ziemlich gut und die Abweichungen liegen innerhalb der Grenze für Beobachtungsfehler. Die Klemmenspannung des Akkumulators wird also auf die einzelnen Elektroden repartiert. — Ebenso ist die Summe der bei offenem Stromkreis beobachteten Potentialdifferenzen: Kadmium-Schwefelsäure-Bleisuperoxydelektrode und Kadmium - Schwefelsäure - Bleischwammelektrode gleich der elektromotorischen Kraft des Akkumulators. Dadurch, dass die Potentialdifferenz Kadmium-Schwefelsäure von den gemessenen Grössen abgezogen wird, ergiebt sich direkt der Wert für die Potentialdifferenzen Superoxydel.-Schwefelsäure und Bleischwammel. - Schwefelsäure. — Allerdings bleibt die Potentialdifferenz Kadmium-Schwefelsäure während der Dauer einer Entladung oder Ladung nicht ganz konstant, indem die veränderliche Konzentration der Schwefelsäure sowie die variable Temperatur Einfluss darauf nehmen. Doch kann der Temperaturkoëffizient nicht messbar in Betracht fallen, da die Temperatur der Akkumulatoren nur zwischen 20° und $25\frac{1}{2}$°C. schwankte. — Die Messungen auf einheitliche Säurekonzentration zu reduzieren, was mit Hülfe des Säurekoeffizienten $Cd|H_2SO_4$ wohl durchführbar wäre, wurde unterlassen, da es bei vorliegenden Untersuchungen weniger auf absolute Werte als darauf abgesehen war, den Veränderungen der Potentialdifferenzen der einzelnen Elektroden mit der Säure nachzugehen.

Das Verhältnis, in welchem die beiden Elektroden an der elektromotorischen Kraft des Bleisammlers beteiligt, lässt sich nach den Untersuchungen von F. Exner (Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wiss., Wien, 1894) erkennen. Nach F. Exner ist die Potentialdifferenz zwischen Kadmium und Schwefelsäure von 1,15 spez. Gewicht zirka + 1,0 Volt.

Nun setzt sich die bei offenem Stromkreis gemessene Spannung zwischen dem Kadmiumstab und den Superoxydplatten zusammen aus:

Der Potentialdifferenz zwischen Superoxydelektrode und der diese umgebenden Schwefelsäure und der Potentialdifferenz zwischen dem Kadmiumstab und derselben Schwefelsäure.

Zieht man daher + 1,0 Volt von den gefundenen Werten $Cd|PbO_2$ el. ab, so stellt der Rest den Betrag der elektromotorischen Kraft an der Superoxydelektrode dar. In

analoger Weise wird die elektromotorische Kraft an der Bleischwammelektrode durch Subtraktion der Potentialdifferenz Bleischwamm H_2SO_4 von + 1 Volt erhalten.

In den nachfolgenden Tabellen ist die Reduktion der Ablesungen auf die absoluten Werte der elektromotor. Kräfte unterlassen, sondern der Einfachheit halber das Potential des Kadmiumstabes als Nullpunkt genommen worden.

Akkumulator der Akkumulatorenfabrik in Baumgarten (bei Wien).

A. F. A. G.

Der untersuchte Sammler ist für stationäre Zwecke bestimmt und daher bei der Konstruktion desselben keine Rücksicht auf möglichste Gewichtsersparnis gelegt worden, wie dies bei den andern, gleichzeitig geprüften Akknmulatoren der Fall ist. — Die Gewichtsverhältnisse sind:

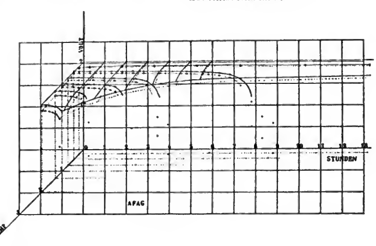


Fig. 50. Fläche des A.F.A.G. Akkumulators.

Sektion aus zwei positiven Platten	4,470 kg
» » drei negativen Platten	5,300 »
5,45 Liter Schwefelsäure von 1,165 spez. Gewicht	6,350 »
Glasgefäss mit zwei Stützscheiben	3,700 »
8 Glasröhren, 4 Holzleisten . .	0,480 »
Summa	20,300 kg

Die zwei Syperoxydplatten stellen massive, an der Oberfläche horizontal gerippte Bleitafeln vor, bei welchen die Furchen zwischen den Rippen mit Superoxyd ausgefullt sind. Die Furchen sind ca $2^1/_2$ bis 3 mm tief und ca. $1^1/_2$ mm weit, entsprechend der bekannten Tudor-Platten-Konstruktion. Die Bleischwammplatten haben dagegen als leitende Unterlage ein Gitter, dessen Maschen Rechtecke von 10 mm Länge und 5 mm Höhe bilden. Die mittlere Bleischwammplatte ist 8 mm dick. Die positiven Platten sind dagegen nur $6^1/_2$ mm dick. Samtliche Platten haben 194 mm Hohe und 162 mm Breite. Der Abstand der Platten vom Gefassboden ist 80 mm; der Abstand der Platten untereinander, welcher durch zwischengesteckte Glasrohre gesichert wird, beträgt $12^1/_2$ mm. Die Innenmasse des Glasgefasses sind: 215 mm Länge, 117 mm Breite und 305 mm Höhe, (Die Aussenmasse betragen 224×128×310 mm.) — Der Einbau der Platten ist nach der sog. »Aufhängemethode« vorgenommen; jede Platte hat an der oberen Kante zwei Ansätze, sog. »Nasen«, welche auf die beiden Glasstützscheiben aufzuliegen kommen, so dass dadurch die Platte schwebend zwischen den Stützscheiben sitzt. Die Stützseheiben sitzen auf zwei, am Gefässboden liegenden Bleirinnen auf.

Als Ladestrom ist vom Fabrikanten 7 Ampère, als maximaler Entladestrom 8,5 Ampère angegeben worden. Das Element entspricht daher der in der Preisliste (1894) unter No. I angeführten Grösse. Diese hat eine garantierte Kapazität von

28	35	40 Ampèrestunden
bei 8,5	7	6 Ampère Entladestromstärke.

Das Gewicht des Elements, unverpackt, ohne Säure, ist darin zu 13 kg; das Gewicht der Schwefelsäure (19° Bé) zu 9 kg angegeben.

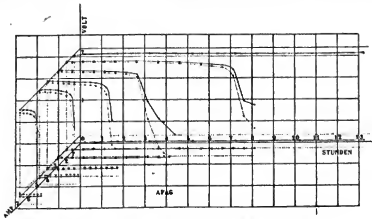


Fig. 51. Flächen der einzelnen Elektroden des A.F.A.G. Akkumulators.

In den nachstehenden Tabellen ist in der ersten Rubrik das Datum und die Zeit (1) angesetzt; dann kommt die Zeitdauer der Entladung in Stunden (2), dann die Stromstärke in Ampère (3), hierauf die Klemmenspannung des Akkumulators in Volt (4), dann die unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes abgegebene elektromotorische Kraft des Akkumulators in Volt (5). In Kolumne (6) ist die Potentialdifferenz zwischen der Kadmium-Hülfselektrode und den Superoxydplatten bei geschlossenem Stromkreis, in (7) diejenigen bei geöffnetem Stromkreis, beide ebenfalls in Volt, aufgeführt. In Kolumne (8) findet sich der Wert der Potentialdifferenz zwischen

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Entladung mit 16,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
10. 7. 97													
2^{00}	0,000	0,00	—	2,025	—	2,220	—	0,180	—	2,040	—	—0,015	Die vorausgehende Ladung erfolgte mit 3,5 Ampère durch 19 Stunden = 66,5 Ampèrestunden vom 9.-10. 7. 97. Mittlere Temperatur 25,5°
2^{15}	0,000	16,00	1,974	2,040	2,163	2,210	0,181	0,164	1,982	2,046	—0,008	—0,006	
2^{30}	0,250	16,00	1,974	2,035	2,160	2,205	0,176	0,164	1,984	2,041	—0,010	—0,006	
2^{45}	0,500	16,00	1,990	2,030	2,145	2,200	0,168	0,161	1,977	2,039	+0,013	—0,009	
3^{00}	0,750	16,00	1,962	2,020	2,140	2,187	0,169	0,161	1,971	2,026	—0,009	—0,006	
3^{15}	1,000	16,00	1,958	2,017	2,140	2,187	0,176	0,170	1,964	2,017	—0,006	0,000	
3^{30}	1,250	16,00	1,952	2,017	2,130	2,180	0,171	0,164	1,959	2,016	—0,007	+0,001	
3^{45}	1,500	16,00	1,947	2,010	—	—	—	—	—	—	—	—	
4^{00}	1,750	16,00	1,934	2,000	2,115	2,175	0,181	0,174	1,934	2,001	0,000	—0,001	
4^{15}	2,000	16,00	1,917	1,994	2,105	2,170	0,181	0,174	1,924	1,996	—0,007	—0,002	
4^{30}	2,250	16,00	1,902	1,977	2,085	2,155	0,181	0,174	1,904	1,981	—0,002	—0,004	
4^{45}	2,500	16,00	1,865	1,952	2,045	2,122	0,181	0,174	1,864	1,948	+0,001	+0,004	
5^{00}	2,750	16,00	1,744	1,884	1,885	2,045	0,181	0,174	1,704	1,871	+0,040	+0,013	
5^{15}	3,000	16,00	0,572	1,106	0,715	1,280	0,178	0,172	0,537	1,108	+0,035	—0,002	
5^{30}	3,250	16,00	0,302	0,984	0,462	1,163	0,178	0,176	0,284	0,987	+0,018	—0,003	

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Entladung mit 7,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
12. 7. 97													Die vorangehende Ladung erfolgte mit 3,5 Ampère durch 15 Stunden = 52,5 Ampèrestunden vom 10. bis 11. 7. 97. Mittlere Temperatur 27,5°.
8^{00}	0,000	0,00	—	2,060	—	2,220	—	0,150	—	2,070	—	—0,010	
8^{15}	0,000	7,00	1,999	2,040	2,178	2,202	0,176	0,162	2,002	2,040	—0,003	0,000	
8^{30}	0,250	7,00	2,001	2,037	2,172	2,196	0,171	0,157	2,001	2,044	0,000	—0,007	
9^{00}	0,750	7,00	2,001	2,032	2,184	2,208	0,178	0,165	2,006	2,043	—0,005	—0,011	
9^{30}	1,250	7,00	2,001	2,032	2,184	2,208	0,178	0,170	2,006	2,038	—0,005	—0,006	
10^{00}	1,750	7,00	1,995	2,032	2,184	2,208	0,178	0,170	2,006	2,038	—0,011	—0,006	
10^{30}	2,250	7,00	1,995	2,026	2,180	2,208	0,176	0,174	2,004	2,034	—0,009	—0,008	
11^{00}	2,750	7,00	1,995	2,032	—	—	—	—	—	—	—	—	
11^{30}	3,250	7,00	1,989	2,026	2,175	2,202	0,176	0,168	1,999	2,034	—0,010	—0,008	
12^{30}	4,250	7,00	1,983	2,021	2,160	2,190	0,171	0,168	1,989	2,022	—0,006	—0,001	
1^{30}	5,250	7,00	1,971	2,015	2,148	2,178	0,176	0,168	1,972	2,010	—0,001	+0,005	
2^{30}	6,250	7,00	1,944	1,985	2,110	2,148	0,165	0,160	1,945	1,988	—0,001	—0,003	
3^{00}	6,750	7,00	1,916	1,970	2,080	2,125	0,168	0,160	1,912	1,965	+0,004	+0,005	
3^{30}	7,250	7,00	1,873	1,935	2,057	2,108	0,181	0,168	1,876	1,940	—0,003	—0,005	
4^{00}	7,750	7,00	1,686	1,829	1,860	2,003	0,178	0,168	1,692	1,835	—0,006	0,006	
4^{30}	8,250	7,00	0,746	1,130	0,925	1,275	0,171	0,162	0,754	1,113	—0,008	+0,017	
5^{00}	8,750	7,00	0,469	0,960	0,635	1,180	0,176	0,168	0,459	1,012	+0,010	—0,052	
5^{30}	9,250	7,00	0,124	0,810	—	—	—	—	—	—	—	.	

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Entladung mit 3,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
13. 7. 97													Mittlere Temperatur 22°
10^{30}	0,000	3,00	1,991	2,000	2,150	2,161	0,139	0,135	2,011	2,026	—0,020	—0,026	
11^{00}	0,500	3,00	2,009	2,023	2,185	2,189	0,160	0,151	2,025	2,038	—0,016	—0,015	
12^{30}	2,000	3,00	2,022	2,040	2,193	2,202	0,169	0,162	2,024	2,040	—0,002	0,000	
2^{00}	3,500	3,00	2,022	2,037	2,196	2,205	0,169	0,162	2,027	2,043	—0,005	—0,006	
4^{00}	5,500	3,00	2,022	2,036	2,185	2,196	0,169	0,160	2,016	2,036	+0,006	0,000	
6^{00}	7,500	3,00	2,012	2,033	2,185	2,200	0,169	0,162	2,016	2,038	—0,004	—0,005	
9^{00}	10,500	3,00	2,007	2,027	2,180	2,185	0,169	0,162	2,011	2,023	—0,004	—0,004	
12^{00}	13,500	3,00	2,002	2,024	2,183	2,193	0,171	0,167	2,012	2,031	—0,010	—0,007	
14. 7. 97													
5^{00}	18,500	3,00	1,974	2,000	2,139	2,155	0,166	0,160	1,973	1,995	+0,001	+0,005	
7^{00}	20,500	3,00	1,944	1,971	2,112	2,180	0,174	0,170	1,938	2,010	+0,006	—0,039	
9^{00}	22,500	3,00	1,826	1,880	2,005	2,053	0,186	0,185	1,919	1,868	—0,093	+0,012	
9^{30}	23,000	3,00	1,109	1,454	1,260	1,575	0,171	0,170	1,089	1,405	+0,020	+0,049	
10^{00}	23,500	3,00	0,789	1,105	0,960	1,280	0,176	0,170	0,784	1,110	+0,005	—1,105	
11^{00}	24,500	3,00	?	0,520	0,765	1,165	0,178	0,175	0,587	0,990	—	—0,470	

Kd.-Hülfselektrode und den Bleischwammplatten bei geschlossenem, und in (9) bei geöffnetem Stromkreis. Unter (10) findet sich die Summe der beiden, gegenüber Kadmium erhaltenen Werte bei geschlossenem Stromkreis, unter (11) dieselbe Summe, aber für geöffneten Stromkreis. In Kolumne (12) ist die Differenz zwischen der direkt beobachteten Klemmspannung des Akkumulators mit der unter (10) gegebenen Summe, unter (13) die Differenz zwischen der direkt beobachachteten elektromotorischen Kraft des Akkumulators mit der unter (11) gegebenen Summe aufgeführt.

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Ladung mit 7 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Ladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
14. 7. 97													
11^{15}	0,000	7,00	2,174	1,957	2,327	2,125	0,150	0,159	2,177	1,966	−0,003	−0,009	Mittlere Temperatur 22°
11^{30}	0,250	7,00	2,156	1,984	2,308	2,156	0,147	0,159	2,161	1,997	−0,005	−0,013	
11^{45}	0,500	7,00	2,221	2,110	2,386	2,290	0,150	0,161	2,236	2,129	−0,015	−0,019	
12^{45}	1,500	7,00	2,197	2,134	2,365	2,313	0,150	0,161	2,215	2,152	−0,018	−0,018	
1^{45}	2,500	7,00	2,221	2,164	2,360	2,320	0,138	0,150	2,222	2,170	−0,001	−0,006	
2^{45}	3,500	7,00	2,233	2,180	2,388	2,347	0,147	0,159	2,241	2,188	−0,008	−0,008	
3^{45}	4,500	7,00	2,230	2,174	2,360	2,325	0,127	0,144	2,233	2,181	−0,003	−0,007	
4^{45}	5,500	7,00	2,240	2,191	2,393	2,352	0,132	0,150	2,261	2,202	−0,021	−0,011	
5^{45}	6,500	7,00	2,250	2,191	2,377	2,343	0,121	0,138	2,256	2,205	−0,006	−0,014	
7^{00}	7,750	7,00	3,280	2,215	2,411	2,377	0,150	0,144	2,261	2,233	+0,019	−0,018	
8^{00}	8,750	7,00	2,331	2,233	2,411	2,377	0,073	0,132	2,338	2,245	−0,007	−0,012	
9^{00}	9,750	7,00	2,520	2,435	2,442	2,406	-0,178	-0,046	2,620	2,452	−0,100	−0,027	
9^{30}	10,250	7,00	2,732	2,537	2,509	2,480	-0,016	0,000	2,525	2,480	+0,207	+0,057	
10^{00}	10,750	7,00	2,756	2,566	2,480	2,458	-0,012	0,000	2,492	2,458	+0,264	+0,108	

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Entladung mit 30,7 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
15. 7. 97													
11^{00}	0,000	31,60	1,914	2,023	2,114	2,190	0,204	0,182	1,910	2,008	+0,004	+0,015	Mittlere Temperatur 24°. Spec. Gew. der Säure 1,170.
11^{10}	0,167	31,50	1,914	2,012	2,109	2,184	0,192	0,176	1,917	2,008	−0,003	+0,004	
11^{20}	0,333	31,00	1,904	2,005	2,103	2,178	0,192	0,176	1,911	2,002	−0,007	+0,003	
11^{30}	0,500	30,50	1,884	1,988	2,086	2,173	0,204	0,187	1,882	1,986	+0,002	+0,002	
11^{40}	0,667	31,00	1,839	1,972	2,030	2,138	0,192	0,182	1,838	1,956	+0,001	+0,016	
11^{50}	0,833	31,00	0,781	1,683	0,995	1,683	0,192	0,187	0,803	1,496	−0,022	+0,187	
12^{00}	1,000	30,00	0,274	1,104	0,302	0,203	0,204	—	0,098	—	+0.176	—	

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Entladung mit 21,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
16. 7. 97													
10^{10}	0,000	21,00	1,949	2,029	2,120	2,172	0,169	0,152	1,951	2,020	—0,002	+0,009	Mittlere Temperatur 23°
10^{25}	0,250	21,00	1,954	2,023	2,132	2,189	0,181	0,163	1,951	2,026	+0,003	—0,003	
10^{40}	0,500	21,00	1,942	2,023	2,132	2,189	0,187	0,175	1,945	2,014	—0,003	+0,009	
10^{55}	0,750	21,00	1,923	2,012	2,110	2,178	0,187	0,175	1,923	2,003	0,000	+0,009	
11^{10}	1,000	21,00	1,907	1,998	2,086	2,155	0,187	0,175	1,899	1,980	+0,008	+0,018	
11^{25}	1,250	21,00	1,861	1,965	2,046	2,132	0,193	0,181	1,853	1,951	+0,008	+0,014	
11^{35}	1,417	21,00	1,759	1,901	1,938	2,074	0,193	0,181	1,745	1,893	+0,014	+0,008	
11^{45}	1,584	21,00	0,552	1,129	0,722	1,318	0,193	0,181	0,529	1,137	+0,033	—0,008	
11^{55}	1,750	21,00	0,279	0,960	0,442	1,123	0,187	0,181	0,255	0,942	+0,024	+0,008	

Akkumulator der A.F.A.G. Baumgarten (bei Wien). Entladung mit 11,5 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
17. 7. 97													
8^{00}	0,000	11,5	1,983	2,024	2,144	2,174	0,162	0,208	1,982	2,026	+0,001	—0,002	Mittlere Temperatur 22,5°
8^{30}	0,167	11,5	1 988	2,030	2.168	2,199	0,179	0,173	1,989	2,026	—0,001	+0,004	
9^{00}	0,667	11,5	1,983	2,030	2,168	2,199	0,179	0,173	1,989	2,026	—0,006	+0,004	
9^{30}	1,167	11,5	1,988	2,024	2,150	2,185	0,168	0,167	1,982	2,018	+0,006	+0,006	
10^{00}	1,667	11,5	1,976	2,019	2,150	2,185	0,174	0,167	1,976	2,018	0,000	+0,001	
10^{30}	2,167	11,5	1,971	2,013	2,140	2,174	0,168	0,167	1,972	2,007	—0,001	+0,006	
11^{00}	2,667	11,5	1 953	2,001	2,128	2,162	0,168	0,161	1,960	2,001	—0,007	0,000	
11^{30}	3,167	11,5	1,930	1,990	2,100	2,145	0,168	0,167	1,932	1,978	—0,002	+0,012	
12^{00}	3,657	11,5	1,866	1,937	2,042	2,104	0,179	0,173	1,863	1,931	+0,003	+0,006	
12^{30}	4,167	11,5	0,690	1,102	0,866	1,275	0,187	0,178	0,679	1,097	+0,011	+0,005	
1^{00}	4,667	11,5	0,259	0,930	0,420	1,073	0,174	0,167	0,246	0,906	+0,013	+0,024	
1^{15}	4,917	11,5	0,102	0,728	0,273	0,987	0,187	0,180	0,086	0,807	+0,016	—0,079	
1^{30}	5,167	11,5	0,016	0,700	0 195	0,813	0,179	0,180	0,016	0,633	0,000	+0,067	
1^{45}	5,417	11,5	0,016	0,581	0,190	0,700	0,168	0,058	0,022	0,642	—0,006	—0,061	

Der Gülcher - Akkumulator. Das Element ist in einem Ebonitkasten, welcher durch einen hölzernen Mantel versteift ist, eingebaut und darauf konstruiert, Transport während des Gebrauchs auszuhalten. Durch einen Ebonitdeckel, aus welchem nur die beiden Polabführungen und eine verschliessbare Gasableitungsröhre hervortreten, ist die Zelle luftdicht abgeschlossen und zur Sicherheit der Deckel mit einer elastischen, zähen Masse (einer Mischung von Wollpecch mit Guttapercha) ausgegossen. Das Gefäss enthält vier positive und vier negative Platten, welche sämtlich dieselben Abmessungen zeigen. Jede Platte ist 155 mm hoch, 105 mm breit und 3 mm dick. Der Abstand der Platten von einander beträgt 5 mm und der Zwischenraum zwischen denselben ist mit Glaswolle

ausgefüllt. Die Konstruktion der Elektroden ist total abweichend von sämtlichen andern Systemen, indem jede Platte aus einer Art Gewebe von Bleidraht und feinster Glaswolle besteht. Die Bleidrähte von ca. 2 mm Dicke laufen in vertikaler Richtung parallel mit einander und bilden die »Kette«, während die Glaswolle in horizontal laufenden Strähnen den »Schuss“ durch die Bleidrähte bildet. An den Enden sind die Bleidrähte an zwei dünne Bleileisten verlötet, welche in die Stromzuleitung ausmünden. Dieses Gewebe wird (nach D. R. P. 80527) dadurch mit Füllmasse versehen, dass dasselbe zuerst in konzentrierte Bleiacetatlösung, darauf in verdünnte Schwefelsäure getaucht und hierauf das entstandene Bleisulfat zu Schwammblei reduziert wird.

In der That zeigt sich, dass das Füllmaterial an allen Stellen in sehr innigem Zusammenhang mit dem Glaswollgewebe ist. — Die Platten sind auf Ebonitstützscheiben, welche ihrerseits zur Versteifung des Hartgummikastens beitragen, aufgehängt. Die Aussenmasse des Akkumulators sind: Höhe 245 mm, Länge 185 mm, Breite 85 mm. Die Innenmaasse der Hartgummizelle betragen: 225 mm Höhe, 155 mm Länge und 58 mm Breite. Die Gewichtsverhältnisse sind:

Gewicht der Sektion mit 4 negativen Platten	1,750 kg
Gewicht der Sektion mit 4 positiven Platten	1,750 »
Gewicht von 800 ccm Schwefelsäure von 1,24 spez. Gew.	1,000 »
Ebonitgefass samt Holzmantel	1,500 »
Summa	6,000 kg

Die gleiche Anzahl der positiven und negativen Platten bedingt, dass die eine Endplatte positiv, die auf der andern Seite negativ ist.

Nach den Angaben der »Gülcher-Akkumulatoren-Fabrik« (Berlin, Spenerstr. 23),

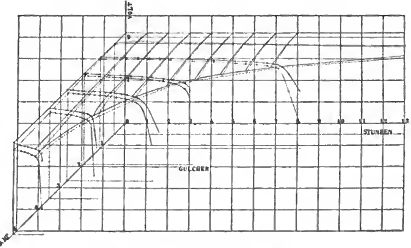


Fig. 52. Fläche des Gülcher-Akkumulators.

welche den Akkumulator den Verf. gütig zu diesen Versuchen überlassen hat, soll die höchste Stromstärke für die Ladung 10 Ampère betragen. Die Entladung kann bis auf 30 Ampère, für nicht zu lange Intervalle auch bis 60 Ampère gesteigert werden. Durch das, als Stütze für das Füllmaterial dienende Glasgewebe soll das Herausfallen des Füllmaterials aus den Platten (ein Uebelstand, der bei allen andern Akkumulatorsystemen mit der Zeit so störend wirkt) vermieden werden. Auch soll der Gülcher-Akkumulator die übliche Abnahme der Kapazität mit der Zeit des Gebrauchs nicht zeigen.

Der Liebenswürdigkeit des Erfinders, Herrn Gülcher, verdanken die Verfasser die Angabe über das Verhältnis der Füllmasse zum Elektrodengewicht. Eine Platte wiegt vor der Einbringung der Füllmasse 0,165 kg, nach dem Imprägnieren 0,331 kg, sodass in dem untersuchten Element 1,324 kg Bleisulfat in Bleischwamm und 1,324 kg Bleisulfat in Superoxyd umgewandelt worden sind.

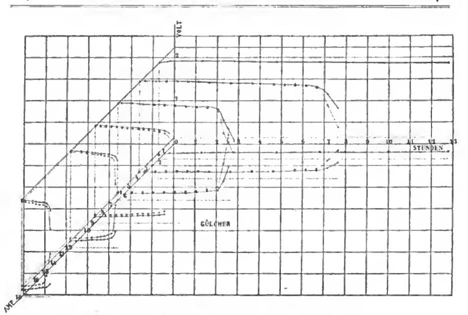


Fig. 53. Flächen der einzelnen Elektroden des Gülcher-Akkumulators.

Akkumulator Gulcher (Berlin). Entladung mit 16 Ampere.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Strom-stärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
10. 7. 97													Die vorausgehende Ladung erfolgte mit 3,5 Ampere durch 19 Stunden = 66,5 Amperestunden vom 9.-10. 7. 97 Mittlere Temperatur 25,5°
2^{00}	0,000	0,00	—	2,133	—	2,285	—	0,152	—	2,133	—	0,000	
2^{15}	0,000	16,00	2,034	2,115	2,237	2,268	0,190	0,146	2,067	2,122	—0,033	—0,007	
2^{30}	0,250	16,00	2,030	2,110	2,232	2,261	0,193	0,146	2,039	2,115	—0,009	—0,005	
2^{45}	0,500	16,00	2,017	2,092	2,220	2,250	0,190	0,152	2,030	2,098	—0,013	—0,006	
3^{00}	0,750	16,00	2,015	2,087	2,207	2,243	0,190	0,150	2,017	2,093	—0,002	0,006	
3^{15}	1,000	16,00	2,005	2,075	2,210	2,240	0,194	0,156	2,016	2,084	—0,011	—0,009	
3^{30}	1,250	16,00	1,995	2,070	2,200	2,226	0,190	0,155	2,010	2,071	—0,015	—0,001	
3^{45}	1,500	16,00	1,988	2,060	2,185	2,218	0,198	0,158	1,987	2,060	+0,001	0,000	
4^{00}	1,750	16,00	1,970	2,045	2,180	2,218	0,210	0,167	1,970	2,051	0,000	—0,006	
4^{15}	2,000	16,00	1,960	2,040	2,172	2,204	0,215	0,171	1,957	2,033	+0,003	+0,007	
4^{30}	2,250	16,00	1,940	2,030	2,163	2,193	0,220	0,172	1,943	2,021	0,003	+0,009	
4^{45}	2,500	16,00	1,916	2,010	2,145	2,180	0,221	0,172	1,924	2,008	0,008	+0,002	
5^{00}	2,750	16,00	1,890	1,998	2,130	2,175	0,233	0,176	1,897	1,999	—0,007	—0,001	
5^{15}	3,000	16,00	1,855	1,970	2,110	2,150	0,240	0,186	1,870	1,964	—0,015	+0,006	
5^{30}	3,250	16,00	1,798	1,930	2,075	2,133	0,278	0,203	1,797	1,930	+0,001	0,000	

Akkumulator Gülcher (Berlin). Entladung mit 7,00 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
12. 7. 97													
8^{00}	0,000	0,00	—	2,154	—	2,290	—	0,153	—	2,137	—	+0,017	Die vorausgehende Ladung erfolgte mit 3,5 Ampère durch 15 Stunden = 52,5 Ampèrestunden vom 10. bis 11. 7. 97. Mittlere Temperatur 27,5°.
8^{15}	0,000	7,00	2,055	2,110	2,242	2,253	0,174	0,140	2,068	2,113	−0,013	−0,003	
8^{30}	0,250	7,00	2,068	2,113	2,253	2,266	0,174	0,145	2,079	2,121	−0,011	−0,008	
9^{00}	0,750	7,00	2,068	2,110	2,245	2,257	0,170	0,145	2,075	2,112	−0,007	−0,002	
9^{30}	1,250	7,00	2,060	2,100	2,247	2,260	0,177	0,150	2,070	2,110	−0,010	−0,010	
10^{00}	1,750	7,00	2,059	2,097	2,247	2,260	0,180	0,157	2,067	2,103	−0,008	−0,006	
10^{30}	2,250	7,00	2,055	2,090	2,240	2,250	0,177	0,153	2,063	2,097	−0,008	−0,007	
11^{00}	2,750	7,00	2,050	2,085	2,231	2,242	0,180	0,157	2,051	2,085	0,001	0,000	
11^{30}	3,250	7,00	2,038	2,080	2,213	2,220	0,168	0,150	2,045	2,070	−0,007	+0,010	
12^{30}	4,250	7,00	2,021	2,060	2,196	2,212	0,170	0,150	2,026	2,062	−0,005	−0,002	
1^{30}	5,250	7,00	2,003	2,044	2,190	2,208	0,182	0,157	2,008	2,051	−0,005	−0,007	
2^{30}	6,250	7,00	1,968	2,020	2,163	2,184	0,185	0,160	1,978	2,024	−0,010	−0,004	
3^{00}	6,750	7,00	1,953	2,010	2,150	2,175	0,195	0,165	1,955	2,010	−0,002	0,000	
3^{30}	7,250	7,00	1,936	1,995	2,148	2,172	0,210	0,180	1,938	1,992	−0,002	+0,003	
4^{00}	7,750	7,00	1,910	1,974	2,135	2,160	0,220	0,185	1,915	1,975	−0,005	−0,001	
4^{30}	8,250	7,00	1,850	1,935	2,097	2,125	0,225	0,185	1,872	1,940	0,022	−0,005	
5^{00}	8,750	7,00	1,320	1,720	1,706	1,956	0,414	0,240	1,292	1,716	+0,028	+0,004	
5^{30}	9,250	7,00	0,600	1,335	1,180	1,625	0,650	0,373	1,530	1,252	−0,930	+0,083	

Akkumulator Gülcher (Berlin). Entladung mit 3,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
13. 7. 97													
10^{30}	0,000	3,00	2,080	2,110	2,230	2,236	0,117	0,096	2,113	2,140	−0,033	−0,030	Mittlere Temperatur 22°
11^{00}	0,500	3,00	2,104	2,137	2,267	2,273	0,145	0,130	2,122	2,143	−0,018	−0,006	
12^{30}	2,000	3,00	2,102	2,135	2,270	2,273	0,162	0,145	2,108	2,128	−0,006	+0,007	
2^{00}	3,500	3,00	2,099	2,115	2,267	2,270	0,164	0,151	2,103	2,119	−0,004	−0,004	
4^{00}	5,500	3,00	2,085	2,104	2,246	2,250	0,160	0,145	2,086	2,105	−0,001	−0,001	
6^{00}	7,500	3,00	2,070	2,085	2,240	2,246	0,170	0,154	2,070	2,092	0,000	−0,007	
9^{00}	10,500	3,00	2,047	2,064	2,223	2,230	0,170	0,154	2,053	2,076	−0,006	−0,012	
12^{00}	13,500	3,00	2,030	2,053	2,213	2,216	0,175	0,164	2,038	2,052	−0,008	+0,001	
14. 7. 97													
5^{00}	18,500	3,00	1,990	2,005	2,180	2,185	0,185	0,167	1,995	2,018	−0,005	−0,013	
7^{00}	20,500	3,00	1,995	2,005	2,165	2,174	0,195	0,178	1,970	1,996	+0,025	+0,009	
9^{00}	22,500	3,00	1,938	1,970	2,150	2,160	0,210	0,194	1,940	1,966	−0,002	+0,004	
9^{30}	23,000	3,00	1,914	1,954	2,130	2,144	0,210	0,187	1,920	1,957	−0,006	−0,003	
10^{00}	23,500	3,00	1,905	1,945	2,120	2,134	0,210	0,187	1,910	1,947	−0,005	−0,002	
11^{00}	24,500	3,00	1,865	1,920	2,093	2,110	0,222	0,194	1,871	1,916	−0,006	+0,004	

In der Preisliste vom April 1897 ist der untersuchte Akkumulator unter den transportabeln Typen als A_4 bezeichnet und zeigt folgende Kapazitäten:

bei der Entladung mit

8,33	6,75	5,70	5,00	4,33	3,65	2,73	Amp.
50	54	57	60	65	73	82	Ampstd.

bei der Entladung mit

9,6	11,4	13,8	18,8	31	Amp.
48	45,5	41,5	37,5	31	Ampstd.

Das Gewicht des Elements, betriebsfertig, aber ohne Holzmantel, ist 5,0 Kilogramm.

Es ist ferner aus den »Erläuterungen zur Preisliste« zu entnehmen, dass die

Akkumulator Gulcher (Berlin). Ladung mit 7,0 Ampère.

1 Datum und Zeit	2 Dauer der Ladung in Stunden	3 Strom-stärke in Ampère	4 Pos. mit neg. Platte I K. S.	5 Pos. mit neg. Platte II E. K.	6 Pos. Platte mit Cd III K. S.	7 Pos. Platte mit Cd IV E. K.	8 Neg. Platte mit Cd V K. S.	9 Neg. Platte mit Cd VI E. K.	10 III-V	11 IV-VI	12 I-(III-V)	13 II-(IV-VI)	Bemerkung
14. 7. 97													
11^{15}	0,000	7,00	2,116	2,036	2,275	2,218	0,135	0,161	2,140	2,057	—0,024	—0,021	Mittlere Temperatur 22°
11^{30}	0,250	7,00	2,150	2,093	2,296	2,268	0,132	0,156	2,164	2,112	—0,014	—0,019	
11^{45}	0,500	7,00	2,162	2,110	2,305	2,273	0,130	0,150	2,175	2,123	—0,013	—0,013	
12^{45}	1,500	7,00	2,162	2,134	2,313	2,296	0,138	0,156	2,175	2,140	—0,013	—0,006	
1^{45}	2,500	7,00	2,186	2,156	2,325	2,320	0,138	0,153	2,187	2,167	—0,001	—0,011	
2^{45}	3,500	7,00	2,212	2,180	2,352	2,342	0,138	0,156	2,214	2,186	—0,002	—0,006	
3^{45}	4.500	7,00	2,223	2,191	2.352	2,342	0,121	0,138	2,231	2,204	—0,008	—0,013	
4^{45}	5.500	7,00	2,256	2,215	2,380	2,365	0,115	0,138	2,265	2,227	—0,009	—0,012	
5^{45}	6.500	7,00	2,348	2,250	2,383	2,377	0,087	0,115	2,296	2,262	+0,052	—0,012	
7^{00}	7,750	7,00	2,360	2,290	2,415	2,406	0,046	0,104	2,369	2.302	—0,009	—0,012	
8^{00}	8,750	7,00	2,686	2,343	2,440	2,434	-0,220	0,073	2,660	2.361	+0,026	—0,018	
9^{00}	9,750	7,00	2,807	2,387	2,515	2,497	-0,267	0,098	2,782	2,399	+0,025	—0,012	
9^{30}	10,250	7,00	2,890	2,435	2,588	2,577	-0,273	0,144	2,861	2,433	+0,029	+0,002	
10^{00}	10,750	7,00	2,896	2,452	2,572	2,566	-0,280	0,057	2,852	2,509	+0,044	—0,057	

Akkumulator Gulcher (Berlin). Entladung mit 30,7 Ampère.

1 Datum und Zeit	2 Dauer der Entladung in Stunden	3 Strom-stärke in Ampère	4 Pos. mit neg. Platte I K. S.	5 Pos. mit neg. Platte II E. K.	6 Pos. Platte mit Cd III K. S.	7 Pos. Platte mit Cd IV E. K.	8 Neg. Platte mit Cd V K. S.	9 Neg. Platte mit Cd VI E. K.	10 III-V	11 IV-VI	12 I-(III-V)	13 II-(IV-VI)	Bemerkung
15. 7. 97													
11^{00}	0,000	31,60	1,960	2,132	2,207	2,250	0,245	0,158	1,962	2,092	—0,002	+0,040	Mittlere Temperatur 27°
11^{10}	0,167	31,50	1,948	2,074	2,196	2,243	0,245	0,163	1,951	2,080	—0,003	—0,006	
11^{20}	0,333	31,00	1,931	2,057	2,178	2,225	0,245	0,169	1,933	2,056	—0,002	+0,001	
11^{30}	0,500	30,50	1,913	2,046	2,178	2,225	0,251	0,187	1,927	2,038	—0,013	+0,008	
11^{40}	0,667	31,00	1,884	2,029	2,149	2,201	0,268	0,187	1,881	2,014	+0,003	+0,015	
11^{50}	0,833	31,00	1,850	2,000	2,132	2,190	0,280	0,209	1,852	1,981	—0,002	+0,019	
12^{00}	1,000	30,00	1,827	1,988	2,132	2,190	0,303	0,209	1,829	1,981	—0,002	+0,007	
12^{10}	1,167	30,80	1,609	1,943	2,093	2,167	0,477	0,215	1,616	1,952	—0,007	—0,009	
12^{20}	1,333	29,00	0,606	1,712	1,557	2,000	0,995	0,292	0,562	1,708	+0,044	+0,004	

Akkumulator Gulcher (Berlin). Entladung mit 21,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Strom-stärke in Ampère	Pos mit neg Platte		Pos Platte mit Cd		Neg Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(II)-V	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S	IV E. K.	V K. S	VI E. K.					
16. 7. 97													
10^{10}	0,000	21,00	1,991	2,097	2,213	2,243	0,222	0,152	1,991	2,091	0,000	+0,006	Mittlere Temperatur 23°
10^{25}	0,250	21,00	1 994	2,086	2,213	2,237	0,222	0,158	',991	2,079	+0,003	+0,007	
10^{40}	0,500	21,00	1,977	2,074	2,200	2,232	0,230	0,168	1,970	2,064	+0,007	+0,010	
10^{55}	0,750	21,00	1,959	2,052	2,178	2,213	0,222	0,168	1,956	2,045	+0,003	+0,007	
11^{10}	1,000	21,00	1,944	2,040	2,172	2,207	0,233	0,181	1,939	2,026	+0,005	+0,014	
11^{25}	1,250	21,00	1,913	2,023	2,155	2,193	0,245	0,181	1,910	2,012	+0,003	+0,011	
11^{35}	1,417	21,00	1,890	2,006	2,146	2,180	0,257	0,181	1,889	1,999	+0,001	+0,007	
11^{45}	1,584	21,00	1,862	1,988	2,126	2,172	0,268	0,192	1,858	1,980	+0,004	+0,008	
11^{55}	1,750	21,00	1,826	1,971	2,115	2,167	0,291	0,198	1,824	1,969	+0,002	+0,002	
12^{05}	1,917	21,00	1,747	1,925	2,080	2,138	0,330	0,230	1,750	1,908	−0,003	+0,017	
12^{15}	2,084	21,00	0,535	1,596	1,470	1,913	0,986	0,378	0,484	1,535	+0,051	+0,061	

Akkumulator Gülcher (Berlin). Entladung mit 11,5 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Strom-stärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
17. 7. 97													
8^{20}	0,000	11,50	2,042	2,110	2,233	2,250	0,178	0,190	2,055	2,060	−0,013	+0,050	Mittlere Temperatur 22,5°
8^{30}	0,167	11.50	2 047	2,104	2,238	2,256	0,190	0,150	2,048	2,106	−0,001	−0,002	
9^{00}	0,667	11,50	2,036	2,087	2,233	2,244	0,190	0,156	2,043	2,088	−0,007	−0,001	
9^{30}	1,167	11,50	2,018	2,065	2,210	2,220	0,190	0,156	2,020	2,064	−0,002	+0,001	
10^{00}	1,667	11,50	2,007	2,065	2,199	2,216	0,190	0,161	2,009	2,055	−0,002	+0,010	
10^{30}	2,167	11,50	1,995	2,042	2,185	2,210	0,195	0,167	1,990	2,043	+0,005	−0,001	
11^{00}	2,667	11,50	1.978	2,030	2,174	2,191	0,195	0,161	1,979	2,030	−0,001	0,000	
11^{30}	3,167	11,50	1,949	2,007	2,156	2,179	0,203	0,167	1,953	2,012	−0,004	−0,005	
12^{00}	3,667	11,50	1,921	1,983	2,139	2,162	0,219	0,184	1,920	1,978	+0,001	+0,005	
12^{30}	4,167	11,50	1,874	1,950	2,133	2.162	0,254	0,213	1,879	1,949	−0,005	+0,001	
1^{00}	4,667	11,50	1,752	1,879	2,059	2,106	0,308	0,225	1,751	1,881	+0,001	−0,002	
1^{15}	4,917	11,50	0,722	1,390	1,552	1,850	0,850	0,436	1,702	1,414	+0,020	−0,014	
1^{30}	5,167	11,50	0,087	0,930	1,343	1,650	1,315	0,581	0,028	1,069	+0,059	−0,139	
1^{45}	5,417	11,50	−1,131	−0,350	1,101	1,362	2,279	1,908	−1,178	0,546	−0,047	−0,196	

normale Ladezeit mit einem Strom von 10 Ampère, auch erheblich abgekürzt, d. h. die Ladestromstärke gesteigert werden kann, wobei
bei 4—5 stündiger Ladezeit die Kapazität
des Akkumulators durchschnittlich um 3 %
bei 1—2 stündiger Ladezeit die Kapazität
des Akkumulators durchschnittlich um 10 %

herabgesetzt wird. — (Bei unserer Prüfung ist stets 7 Ampère als Ladestrom genommen worden und nach jeder Entladung sind 10 % mehr Strom (auf Ampèrestunden berechnet) in das Element gesandt worden, als bei der vorgängigen Entladung entnommen worden war).

(Fortsetzung folgt.)

BEITRÄGE ZUR THEORIE UND KONSTRUKTION GALVANISCHER ELEMENTE.

Von *Dr. G. Platner.*

I. Die chemischen Prozesse im Zinkelement.

Der wirksame Prozess in den Elementen, welche Zink als Anode enthalten, ist die Auflösung von Zink. Benutzt man Säuren hierzu, so hat das Verständnis keine Schwierigkeit. Unter Abscheidung von Wasserstoff geht das Zink in die entsprechende Verbindung über. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Auflösung von Zink in Salzlösungen erfolgt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der hierbei stattfindende Prozess zur Bildung von Zink-Hydroxyd führt. Die Bildung desselben wurde z. B. von Lorenz[1]) in charakteristischer Weise in Elementen beobachtet, welche Alkalisalzlösungen enthielten. Derselbe führt die Entstehung darauf zurück, dass die beim Stromdurchgang in Lösung gehenden Metallionen mit den andererseits auftretenden Hydroxylionen in Verbindung treten, also auf eine Wirkung der Elektrolyse. Es lässt sich aber nachweisen, dass derselbe Vorgang auch unabhängig vom elektrischen Strom stattfindet. Zunächst direkt durch das Experiment. Wird fein verteiltes chemisch reines Zink längere Zeit mit einer konz. Chlornatriumlösung z. B. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, so lässt sich nach einiger Zeit ohne Schwierigkeit das Auftreten von Zinkhydroxyd beobachten. Daneben bemerkt man das Aufsteigen von Wasserstoffbläschen.

Sodann lehren das Gleiche die Beobachtungen, welche man bei der Elektrolyse von Zinksalzlösungen gemacht hat bei Verwendung von Zinkelektroden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass mehr Zink in Lösung geht als an der Kathode abgeschieden wird, so dass der Elektrolyt, selbst wenn er anfangs sauer war, mit der Zeit basisch wird und schliesslich Zinkhydroxyd respektive basisches Salz abscheidet. F. Foerster und O. Günther[2]), welche neuerdings eingehendere Versuche hierüber machten, berichten über Chlorzinklösungen als Elektrolyt: »Diese wurden mit der Zeit basisch und zwar vor allem deshalb, weil der Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chlorzink sehr lebhaft oxydirend auf Zink einwirkt, bald scheidet sich basisches Zinkchorid als weisse Trübung ab . . .“ Würden sie den Sauerstoff ausgeschlossen haben, so hätten sie konstatieren können, dass auch dann das Zinkhydroxyd sich bildet. Damit soll freilich nicht bestritten werden, dass der Sauerstoff dessen Bildung wesentlich befördert, entsprechend den Erfahrungen, welche die genannten Autoren machten, als sie Luft durchleiteten. Noch bemerken will ich, das dieselben mit sehr reinem Zink, arbeiteten, also auch eine Lokalaktion an der Anode nicht die Ursache der spontanen Zinkauflösung sein konnte.

Die Zinkauflösung ist nun zurückzuführen auf die hydrolytische Spaltung der Salzlösungen. Speziell für die Chloride möchte ich zu den vielen schon von mir genannten Beweisen[3]) hier noch einen weiteren anführen, nämlich das Verhalten derselben beim Erwärmen. Wasserfreies Chlormagnesium schmilzt unzersetzt bei 708°, während es wasserhaltig schon bei 117° Salzsäure (!) entlässt und schliesslich nur noch Magnesia übrig bleibt. Analog verhält sich Chloraluminium. Ueberhaupt kann man bei den meisten wasserhaltigen Chloriden beobachten, dass sie beim Erwärmen ihr Chlor als Salzsäure (!) gänzlich oder teilweise abgeben und Oxyd oder basisches Salz hinterlassen. Daraus folgt doch, dass es sich hier nicht um eine einfache Verbindung von Chlormetall und Wasser handeln kann, sondern dass Salzsäure darin enthalten ist. Warum soll diese auch hier nicht in ähnlicher Weise vorhanden sein wie sie sich mit vielen selbst starken organischen Basen verbindet so z. B. mit dem Guanidin. welches als Chlorid die Formel $C N_3 H_5 \cdot H Cl$, als Nitrat: $C N_3 H_5 \cdot H N O_3$ als Karbonat: $(CN_3H_5)_2 \cdot H_2CO_3$ als Sulfocyanat:

$CN_3H_5 \cdot HSCN$ etc. hat.

Betrachtet man Chlorzink zusammengesetzt nach der Formel $Zn(OH)_2 \cdot 2HCl$, dann bereitet seine Einwirkung auf die Zink-

[1]) Über galvanische „Fällungs-Elemente“. Ztschr. f. Elch. IV. Jahrg. H. 13.

[2]) Zur Kenntniss der Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und der Natur des Zinkschwamms. Ztschr. f. Elch. V. Jahrg. H. 1.

[3]) Diese Zeitschr. IV. Jahrg. H. 10 und V. Jahrg. H. 2.

anode in den Elementen keine Schwierigkeit für das Verständnis. Dass darin die Säure noch nicht gesättigt ist, beweist das Vorhandensein basischer Verbindungen. Es wird daher solange Zink noch aufgenommen, bis die gesammte Säure in unlösliche basische Salze übergegangen ist und damit unwirksam wird. Dieser Prozess wird im Anfang rasch, später langsam erfolgen, da die Bedingungen dafür sich verschlechtern und nach dem Massenwirkungsgesetz (Guldberg und Waage) die Reaktionsgeschwindigkeit demnach abnimmt.

Für die Annahme einer Lösungstension, wie dies die Theorie von Nernst thut, liegt demnach keine Nothwendigkeit vor. Die hydrolytische Spaltung der Salzlösungen und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes genügt, um den Prozess sowohl qualitativ als quantitativ zu erklären. Hier ist auch gegen die Anwendung der Gasgesetze, solange man sich der Beschränkung, welcher sie in ihrer Anwendung auf chemische Prozesse unterworfen sind, wohl bewusst bleibt, nichts einzuwenden. Die bekannte Formel, welche van t'Hoff unter zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes im Jahre 1886 gegeben hat, genügt den Anforderungen, da sie unabhängig von der Ionentheorie und der Nernst'schen Lösungstension ihre Gültigkeit behält, auch wenn man diese Hypothesen nicht acceptiert. Dieselbe lautet:

$$E \cdot F \cdot w = R \cdot T \left[\ln K - \ln \frac{c^n_{entst.} \cdot c'^{n'}_{entst.} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot}{c^m_{verschw.} \cdot c'^{m'}_{verschw.} \cdot \cdot \cdot \cdot} \right],$$

worin F die bekannten 96 540 conlomb., E die elektromotorische Kraft, w die Valenz, K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bedeuten, während c entst., c verschw. und n und m sich auf die Konzentration der in Reaktion tretenden Stoffe sowie die Anzahl Gramm-Moleküle welche hierbei entstehen, respektive verschwinden beziehen. Selbstverständlich müssen die dem einzelnen Fall entsprechenden Modifikationen eintreten, worauf ich vorläufig nicht eingehen will.

NB. Da aus der mir vorliegenden Abhandlung von Tommasi (d. Zeitschr. IV, p. 28) nicht hervorgeht, ob er sein Gesetz auch auf die Hydroxyde ausgedehnt hat, er redet nämlich nur von Salzen, so möchte ich hier doch besonders noch betonen, dass dies ohne weiteres nach den thermochemischen Tabellen mit grosser Genauigkeit der Fall ist.

Auf Kalium bezogen ist die Differenz der Verbindungswärmen bei Natriumhydroxyd: 9,3 — Chlorid: 9,3, bei Bariumhydroxyd: 5,8 — Chlorid: 5,5, bei Strontiumhydroxyd: 6,8 — Chlorid: 6,7, bei Kalziumhydroxyd: 15,3 — Chlorid: 15,1, bei Magnesiumhydroxyd: 15,56 — Chlorid: 15,41 etc.

Bei einigen anderen Salzen, wo die Auflösung in Wasser unter starker Wärmeabgabe erfolgt, z. B. Aluminiumchlorid, bietet der Vergleich Schwierigkeiten, da die Hydroxyde in wässerigerLösungnichtexistieren. Abergerade die hier auftretenden Differenzen sind interessant, da siezeigen, dass sich zwischen die Bestandteile des Salzes bei seiner Auflösung wahrscheinlich mehrere Moleküle Wasser einschieben, je nach dem Grade der Verdünnung.

Der Beweis für die Richtigkeit meiner Erklärung des Gesetzes von Tommasi liegt darin, dass die in Wasser löslichen Hydroxyde sich ihm fügen und das thun sie mit grosser Genauigkeit. Auch die meisten anderen Hydroxyde thun dies oder zeigen mit einigen Ausnahmen nur geringe Differenzen. Es liegt hier noch ein weites Feld frei, auf dem noch manche Aufklärung für den Vorgang der Lösung sich ergeben wird.

Bei denjenigen Hydroxyden, welche in wässeriger Lösung nicht vorhanden sind, kann man dadurch zu einem annähernden Resultate kommen, dass man ihre Lösungswärme aus der beobachteten Neutralisationswärme mit einer Säure z. B. HCl und deren Differenz zu der allgemein festgestellten Neutralisationswärme, welche für H Cl 13,8 Cal beträgt, berechnet. Die beobachtete Neutralisationswärme beträgt z. B, für Zinkoxyd 9,91 Cal. (cf. Horstmann Thermochemie, p. 517), die Differenz 13,8—9,9=3,9 Cal. Dieser Wert ist zur Wärmetönung des Zinkhydroxyds zu addieren. Man erhält dann für die Differenz mit Kaliumoxyd 86,76 Cal., desgl. für die Chloride 89,50 Cal. In gleicher Weise lässt sich auch für die andere Hydroxyde der Beweis der Gültigkeit der thermischen Konstanten erbringen. Dass man zu diesem Verfahren berechtigt ist, folgt aus dem Gesetz der »Thermoneutralität« beim Vermischen von Salzlösungen. Das Gesetz der thermischen Konstanten erhält dadurch folgende Erweiterung. Die Wärmetönungen

der Salze, welche zwei verschiedene Metalle mit einer beliebigen Säure bilden, unterscheiden sich stets nur um die Differenz der Wärmetönungen der Hydroxyde. Da dieselbe Wärmetönung nun auch frei wird, wenn ein Metall das andere ersetzt, so folgt daraus mit zwingender Notwendigkeit, dass die Metalle als Hydroxyde in den Salzlösungen enthalten sind.

Da die Differenzen der Wärmetönung für die Hydroxyde dieselben sind bei zwei Metallen wie in den Salzen, so ist das Gesetz der thermischen Konstanten ein exakter Beweis für die Spaltung der Salze in Hydroxyd und Säure in ihrer wasserigen Lösung. Ersetze ich in einer solchen Lösung ein Metall durch das andere, so wird, einerlei welche Säure zugegeben ist, der Ersatz stets im Hydroxyd stattfinden, wofur die Wärmetönung stets die gleiche sein muss. Das Gesetz der thermischen Konstanten liefert somit geradezu einen mathematischen Beweis für die hydrolytische Dissoziation und muss seine Aufstellung durch Tommasi als eine grosse Errungenschaft gelten. Ohne dieses Gesetz könnte man sagen, die hydrolytische Dissoziation ist wohl vorhanden, aber nur in minimaler Grösse; wenigstens in den meisten Fallen; ist das so nicht möglich. Die hydrolytische Dissoziation ist eine vollständige. Damit ist nicht gesagt, dass Säure und Basis nun frei neben einander existieren als getrennte Molekule. Sie werden mit einander verbunden sein wie in den organischen Salzen, wo die Säure auch mit ihrem Wasserstoff vorhanden ist. Erst das Dazwischentreten weiterer Wassermoleküle wird bewirken, dass Säure und Hydroxyd als selbstständige Moleküle erscheinen. Die Substitutionstheorie, welche die Salze als Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, auffasst, ist zur Zeit durch die Errungenschaften der organischen Chemie in's Leben gerufen worden. Nachdem aber inzwischen gerade die organische Chemie uns zahllose Verbindungen kennen gelernt hat, die nicht in dieses Schema passen, kann diese Auffassung nur noch für die wasserfreien Salze Geltung beanspruchen.

Auf weitere exakte Beweise der hydrolytischen Dissoziation, welche sich aus dem Vorgange der Neutralisation, sowie der Erscheinungen beim Auflösen von Metallen in Säuren ergeben, werde ich noch speziell eingehen.

Leider bin ich zu spät auf einige Abhandlungen des Herrn Prof. C. Kippenberger[1]) aufmerksam geworden, als dass ich sie bisher hätte berucksichtigen können, was ich um so mehr bedaure, als dieselben ausgedehntes Material an chemischen Thatsachen enthalten, welches für die hydrolytische Dissoziation spricht und von dem Autor auch in diesem Sinne verwertet wird. Ich werde nicht verfehlen, bei nächster Gelegenheit darauf zurückzukommen und dann auch einige Prioritätsfragen richtig zu stellen.

II. Depolarisation durch Chlorate.

Durch die eben beschriebenen chemischen Prozesse wird nun ausser dem Zinkhydroxyd auch noch Wasserstoff in den Elementen entwickelt, dessen Beseitigung eine Hauptbedingung fur gute Funktion bildet. Zu diesem Zweck wird Sauerstoff entweder direkt oder in der Form sauerstoffreicher Verbindungen vielfach verwendet. Das Erstere, nämlich direkte Zufuhr, ist entschieden vorzuziehen, schon wegen der dadurch zu erreichenden höheren Spannung. Die von mir früher angegebene Zersetzung der Chlorate kann hierzu dienen.

Den besten Erfolg erzielte ich bisher mit folgendem Verfahren. Schon von Berzelius werden basische schwefelsaure Salze erwahnt, in denen die Säure bis auf ein Zwanzigstel und weniger reduzirt ist.

Bringt man nun Ferrisulfat mit Natriumchlorat zusammen, so wird allmählich unter Bildung solcher basischen Eisensalze Schwefelsäure abgegeben, welche das Chlorat unter Bildung von Natriumsulfat zersetzt. Damit würde zunächst nur Chlorsäure gewonnen werden, die als solche nur eine geringe depolarisierende Wirkung besitzt. Es ist daher noch notwendig, sie in ihre beiden Bestandteile Chlor und Sauerstoff zu zerlegen. Dies geschieht durch gewisse Ozonide, besonders die Superoxyde der Metalle oder Verbindungen, aus denen sich solche bilden, indem sie eine sogenannte katalytische Wirkung entfalten.

Es waren nun von mir derartig konstruirte Elemente zu einer längeren Prüfung an die physikalisch-technische Reichsanstalt

---

[1]) Diese Publikationen sind:

»Reduktionsvorgänge in neutralen Salzlösungen.« Chemiker-Zeitung, 1895, No. 55.

»Ueber die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung einzelner wasserlöslicher Salze auf die Karbonate der alkalischen Salze und auf Magnesiumkarbonat.«

Beriebte d. pharmac. Ges., Berlin, 1895, p. 245—257.

Ueber Einwirkung von Jod auf Alkaloidsalze.«

Ztschr. analyt. Chem., 1896, p. 10—27 und p. 422—466.

gesandt worden. Das Ergebnis war, dass die Elemente zwar eine sehr hohe Spannung 1,97 und 1,98 Volt besassen und sie im offenen Zustand auch gut hielten, aber in Bezug auf die abgegebene Strommenge nichts vor den besseren bestehenden Systemen voraus hatten. Sie lieferten bei einem Kohlenzylinder von 16 cm Höhe und 6 cm Breite nicht über 31 Ampèrestunden. Der anfangs geringe innere Widerstand der Elemente stieg rasch an.

Als Grund für dieses hinter der theoretisch zu erwartenden Ausbeute stark zurückstehende Resultat ergaben sich einige technische Fehler, deren Bedeutung ich unterschätzt hatte. Zwischen der Kohle und dem Zink hatte sich ein Niederschlag von basischem Eisensalz gebildet, der den inneren Widerstand stark vermehrte und die Funktion sehr beeinträchtigte. Ausserdem war dadurch der Depolarisationsmasse ein wesentlicher Bestandteil zum grossen Teil entzogen. Hierzu hatte die Wahl von Chloriden als Erregungsmittel wesentlich mit beigetragen, da dadurch in ausgedehntem Masse die Bildung von Eisenchlorid veranlasst wurde, welches selbst noch löslich ist, wenn es zu $^5/_6$ basisch, also der Formel $Fe_2 Cl (OH)_5$ entspricht, während das schwefelsaure Salz schon bei einer viel geringeren Basizität unlöslich ist und dann in der Depolarisationsmasse enthalten bleibt.

Man konnte nun unter Verzicht auf die Chloride als Erregungssalze basisch schwefelsaures Eisen, welches sich nicht mehr löste, verwenden. Ich habe es aber vorgezogen, einen andern Weg einzuschlagen.

Da es sich bei der oben erwähnten Zersetzung der Chlorate in letzter Instanz um die Bildung von Gasen handelte, die, wie ich nochmals betonen möchte, äusserst langsam erfolgt, also auch selbst für fest verschlossene Trockenelemente gar keine Gefahr birgt, so musste es gelingen, ein Diaphragma herzustellen, welches den Salzen keinen Durchlass gewährt, wohl aber den Gasen.

Im Hinblick darauf, dass es Pfeffer und Anderen gelungen war, sogenannte hemipermeable Membranen, welche das Wasser, nicht aber die darin gelösten Substanzen durchliessen, zu konstruiren, konnte dies keineswegs schwierig erscheinen. Ein dem Pfeffer'schen ähnliches Verfahren bestand darin, die Kohlezylinder mit Wasserglas zu durchtränken und nun lösliche Silikate in den Poren niederzuschlagen. Ich habe diese Methode indessen jetzt schon durch weit bessere ersetzt.

Es war nun aber noch ein anderes Bedenken zu beseitigen. Da die Zersetzung der Chlorate unabhängig von der Wirkung des Stromes erfolgt, so konnte, wenn die Elemente einmal sehr stark beansprucht wurden, der Fall eintreten, dass die Zufuhr von Sauerstoff einmal nicht so rasch erfolgt als es die genügende Depolarisation verlangt. Es wurde daher eine Kombination mit den besseren Systemen von Braunsteinelementen hergestellt Ein solches Element enthält im Innern eines präparierten Kohlenzylinders die Chloratmischung um denselben die Braunsteinpasta angeordnet. Die Kombination hat alle Vorteile der Braunsteinelemente plus der Wirkung, welche der kontinuirlich von innen gelieferte Sauerstoff ausübt. Die Spannung erreicht 2 Volt. Der innere Widerstand lässt sich durch richtige Konstruktion beliebig verkleinern. Die gelieferte Strommenge ist bedeutend höher als die der besten Braunsteinelemente; kurz in dieser Form dürften die Elemente selbst weitgehenden Anforderungen entsprechen.

Was die Spannung nun anbelangt, so würde sich für die Bildung von Zinkhydroxyd eine solche von 1,79 aus den thermochemischen Grössen ($Zn (OH)_2 = 82\,700$ cal) berechnen. Wenn dieselbe aber höher ist, so liegt dies daran, dass bei der erwähnten Zersetzung der Chlorate auch Chlor entwickelt wird und der Kalorienwert von Chlorzink ein bedeutend höherer ist (= 112 840 cal). Dieses Chlor hat noch einen besonderen Vorteil. Infolge der Bildung basischer unlöslicher Zinksalze wird die Erregungsmasse mehr und mehr an wirksamen Bestandteilen verarmen. Durch die aus dem Chlor entstehende Salzsäure werden aber dieselben wieder in Lösung gebracht und somit die Erregungsflüssigkeit regenerirt.

VERFAHREN SULFATIERTE BLEISAMMLERPLATTEN WIEDER BRAUCHBAR ZU MACHEN.

Der ursprünglichen Absicht, die Eigenschaften der Becquerel'schen Blei-Bleisulfat-Zink-Kette nachzuprüfen, bot sich früher als gewünscht die Gelegenheit in Gestalt einiger Bleisammlerzellen, deren Platten versehentlich längere Zeit ent- und ungeladen in der Säure belassen und — besonders die negativen — total sulfatiert waren. Der Massenträger der Platten besteht aus Bleidrahtgewebe, welches mit Bleiblechunterlage um paraffinierte Holzplatten gezogen und mit den Enden an einem auf der schmalen Langseite der Holzplatten angelegten, zugleich als Ableiter dienenden Bleistreifen von ⊔ Querschnitt befestigt ist. Diese Gitterplatten wurden mit Bleioxyd- bezw. Mennigepasta ausgefüllt und an Glasstaben, welche durch Bohrungen in den Holzplatten ober- und unterhalb der Massenschicht gezogen sind, mit Gummiringzwischenlagen aufgereiht und durch Schlussringe festgespannt. Das Plattensystem, welches complet 40% trockene Masse[1]) enthält, wurde ohne weitere Stützmittel als Ganzes in ein passendes Zellgefäss gesetzt und in 13%iger Schwefelsäure mit 1,25 Amp. (auf das Kilo trockne Gesammtmasse[1]) gerechnet) formiert.

Systeme mit sulfatierten Platten wurden nun zu erstgenanntem Zwecke in der Weise hergerichtet, dass amalgamierte Zinkplatten, deren jede oben und unten mit schmalen Gummiringen überzogen, mit aufsteigendem Kupferdrahte versehen und mit den anderen Zinken durch angeklemmte Querleitung zu verbinden war, zwischen die Sammlerplatten — je 1 Zink zwischen 2 Platten — gestellt wurden, in welcher Lage, d. h. ohne Kontakt mit den Sammlerplatten, sich die Zinke durch die Gummiringe und durch über die oberen Glasstäbe geklemmte Oesen der Ableiterdrähte erhielten; desgleichen wurden sämtliche, jetzt als positive Elektroden funktionierende Sammlerplatten durch Verbindung ihrer Ableiterstreifen an einen einzigen Poldraht angeschlossen.

Das so zur Blei-Bleisulfat-Zink-Kette umgewandelte Sammlerplattensystem wurde in ein Gefass mit schwach angesäuerter 10%iger Zinksulfatlösung eingesetzt und mit dem Galvanometer verbunden: das Element zeigte (bei gleichen inneren und äusseren Widerstanden) zu Anfang beträchtliche Leistung, offenbar infolge der Wirkung noch vorhandenen Bleisuperoxydes, fiel jedoch in kürzester Frist auf das für die Kette bereits festgestellte Strommass ab, wobei es übrigens wahrend andauernden Stromschlusses bis fast zuletzt verharrte.

Inzwischen hatte sich, wie erwartet, der Habitus der Sammlerplatten merklich verändert: Die Plattenmasse war durchweg in festes, poröses Blei umgewandelt. Die Zinke wurden nun aus den Systemen herausgenommen, letztere behufs Auswaschung anhängenden Zinksulfates eine kurze Zeit zuerst in schwach angesäuertes Wasser, sodann in reines Wasser gestellt und endlich in Formiersäure zurückversetzt; dieselben verhalten sich seitdem wieder als normale Bleisammler.

In Fällen der Sulfatierung vereinzelter Platten sind diese zweckmässig aus dem Systeme herauszunehmen und einzeln in üblicher Anordnung oder zu mehreren in erwähnten Systemen provisorisch mit Zink in Zinksulfatlösung zusammenzustellen.

Zweifellos werden auch sulfatierte Platten andersartiger Einrichtung nach beschriebenem Verfahren wieder brauchbar zu machen sein; vorstehende Mitteilung soll Anlass zu einschlägigen Versuchen gegeben haben. ±

[1]) Schwefelsäurefrei.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Zweiflüssigkeits-Batterie mit Expansionskammer. — Walter Rowbotham in Birmingham, England. D. R. P. 96662.

Das luftdicht verschlossene Batteriegefäss *A* wird durch Längswände *C* in Zellen und durch die Querwände *R* und *T* in drei Räume *U V W* geteilt, von denen die beiden letzteren durch die Oeffnung *O* mit einander in Verbindung stehen. Die an einem Ende geschlossenen rohrförmigen Kohlenelektroden *D* reichen mit ihrem offenen Ende in die Expansionskammer *W*



und sind an dem anderen Ende durch Kupferplatten *B* mit einander leitend verbunden. Poröse Zylinder *F*

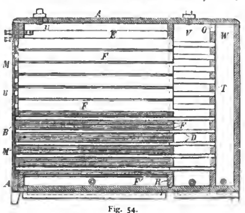


Fig. 54.

umgeben mit Spielraum die Kohlenelektroden und öffnen sich nach der Kammer *V*. An dem anderen Ende sind sie durch eine Materialschicht *M* flüssigkeitsdicht abgeschlossen. Die Platten *E* stellen die Metallelektroden dar. Die Kammer *V* und der Raum zwischen dem porösen Zylinder *F* und der Kohlenelektrode *D*

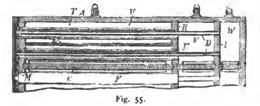


Fig. 55.

ist mit der Depolarisations-, die Kammer *U* mit der Erregerflüssigkeit gefüllt. Beginnt die Batterie zu arbeiten, so vermehrt sich die Flüssigkeit in der Kammer *V* und fliesst, wenn letztere gefüllt ist, durch die Oeffnung *O* in die Kammer *W*. Indem sie hier in die rohrförmigen Kohlenelektroden eindringt, wird es möglich, die depolarisierenden Eigenschaften, welche die Flüssigkeit noch besitzt, vollständig auszunutzen, bevor sie aus der Batterie entfernt wird.

Elektrode für elektrische Sammler. — John Vaughan-Sherrin in London. D. R. P. 96663.

Der aus nicht leitendem Material hergestellte volle oder hohle und mit Durchbrechungen versehene Kern

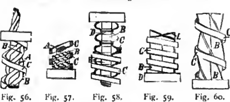


Fig. 56. Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59. Fig. 60.

A (Fig. 56) ist mit Bleidrähten *B* schraubenförmig umwunden. Letztere umgeben die in entgegengesetzter Richtung verlaufenden schraubenförmigen Windungen des aus elastischem Material hergestellten Streifens *C*. Die Zwischenräume zwischen den Drähten *B* und dem Streifen *C* enthalten die wirksame Masse. Die Bleistreifen *B* können selbst schraubenförmig gewunden sein (Fig. 57) oder sie können gewellt und mittelst dünner Bleidrähte *D* an den Kern *A* befestigt sein (Fig. 58). Ferner können zwischen dem Kern *A* und den Bleistreifen *B* mehrere Ringe oder ein schraubenförmig gewundener Streifen aus elastischem Material angebracht sein, um der wirksamen Masse bei ihrer Ausdehnung und Zusammenziehung eine freiere Bewegung zu sichern. Endlich darf der Kern *A* mit den Bleistreifen *B* durch einen im Querschnitt kreuzförmigen Leiter *B* (Fig. 59), welcher selbst wieder schraubenartig gewunden sein kann (Fig. 60), ersetzt werden.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A. Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1899. Mit einer Beilage. Zirka 57 Bogen stark, III. Jahrgang. Berlin 1899. Fischers technolog. Verlag M. Krayn. Preis M. 5.

Im dritten Jahrgange erscheint nun der Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker. Wie schon bei den ersten beiden Jahrgängen erwähnt wurde, ist infolge der Stellung des Verfassers eine kritische Besprechung desselben an dieser Stelle unthunlich und es erübrigt uns daher lediglich, unsere Leser auf das Erscheinen des neuen Jahrgangs aufmerksam zu machen.

Wir können mit Freuden konstatieren, dass sich der Kalender in den Kreisen der Fachgenossen einer stetig wachsenden Beliebtheit erfreut und weit über unsere Erwartungen hinaus bekannt ist. Es haben sich somit die beim ersten Erscheinen ausgesprochenen Grundsätze bewährt und es hat sich gezeigt, dass der Kalender einem wirklichen Bedürfnis entgegengekommen ist. Auch die Neuanordnung des Stoffes in der zweiten Auflage, wodurch das Buch handlicher und bequemer wurde, hat allgemeinen Anklang gefunden und dieselbe wurde deshalb für die dritte Auflage beibehalten.

Was diese letztere selbst anbetrifft, so wurden viele Kapitel bedeutend erweitert und ergänzt, so insbesondere das Kapitel über »Akkumulatoren«. Fast alle Abschnitte erhielten Zusätze durch Einfügung neuer, im Laufe des Jahres 1898 bekannt gewordener, wissenschaftlicher oder technischer Thatsachen; ferner wurden viele Tabellen zugefügt, berichtigt und ergänzt. Die in diesem Jahre besonders zahlreichen neuen gesetzlichen Bestimmungen wurden ebenfalls eingefügt und ebenso eine Anleitung zur Behandlung der durch elektrische Ströme Verletzten sowie eine Anzahl von nützlichen Vorschriften und Rezepten. Alle Zahlenangaben wurden sorgfältig revidiert und, wo nötig, den Ergebnissen neuer Forschungen gemäss abgeändert.

Der bei Herausgabe der ersten Auflage ausgesprochene Grundsatz, nur sicher feststehende Daten zu geben, wurde strikte aufrecht erhalten, und es wurden zur Kontrolle mancher Angaben praktische Versuche im Laboratorium durchgeführt.

Es wurde somit von Seiten des Herausgebers nichts versäumt, um den Kalender auch dieses Jahr vollkommen und auf der Höhe der Zeit stehend zu gestalten, und wir wünschen, dass er sich zu den alten Freunden noch recht viele neue erwerben möge.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **Richard Meyer**, Braunschweig. VII. Jahrgang 1897. Braunschweig 1898. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geb. M. 15.

Auch bei dem vorliegenden neuen Jahrgange des altbewährten Werkes ist die Anordnung des Stoffes dieselbe geblieben wie früher and ebenso haben auch die hervorragenden Mitarbeiter sich wieder alle zusammengefunden, und schon aus diesen beiden Thatsachen lässt sich ersehen, dass die Vorzüge, durch welche sich die früheren Jahrgänge auszeichneten, auch in dem uns vollendet vorliegenden Bande sich wieder finden werden. In vierzehn Abschnitten sind die Hauptgebiete der modernen Chemie behandelt und es gewährt jeder Abschnitt ein für sich abgeschlossenes Ganzes, da derselbe nicht nur die wissenschaftlichen und technischen Thatsachen, sondern auch Biographisches, Litteratur, Hülfsmittel, Nomenklatur u. s. w. behandelt. Bei der Sorgfalt der Bearbeitung, welche sich derjenigen früherer Jahrgänge in jeder Hinsicht würdig anschliesst, sowie bei den hinlänglich bekannten sonstigen Vorzügen dieses Werkes ist wohl jede weitere Empfehlung desselben unnötig, und wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Fachgenossen auf das Erscheinen des neuen Bandes aufmerksam zu machen.

Kahlbaum, Prof. Dr. Georg W. Monographien aus der Geschichte der Chemie. Erstes Heft. Die Einführung der Lavoisierschen Theorie im besonderen in Deutschland. Ueber den Anteil Lavoisiers an den Feststellungen der das Wasser zusammensetzenden Gase. Leipzig. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 4,—.

Die Herausgabe der Monographien aus der Geschichte der Chemie ist unbestreitbar eine verdienstvolle Arbeit, denn durch die Anforderungen, welche heutzutage an den praktischen Chemiker gestellt werden, bleibt ihm vielfach wenig Zeit, historischen Studien obzuliegen, und doch haben gerade historische Studien eine Wichtigkeit, die im allgemeinen viel zu wenig anerkannt wird. Die Monographieen, von welchen hiermit das erste Heft vorliegt, sollen in zwanglosen Heften sich über das ganze Gebiet der chemischen Wissenschaft verbreiten. Der Name des Herausgebers, welcher auf dem Gebiete der geschichtlichen Chemie einen guten Klang hat, bürgt dafür, dass die Auswahl und die Bearbeitung eine stets sorgfältige sein wird und das Thema, welches im ersten Hefte behandelt ist, und mit welchem sich diese Monographieen einführen, hätte sicherlich nicht besser gewählt werden können.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1897. Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. Elbs-Giessen, Prof. Dr. F. W. Küster-Breslau und Dr. H. Danneel-Göttingen. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Nernst u. Prof. Dr. W. Borchers. IV. Jahrgang. Halle a/S., Verlag von Wilhelm Knapp. Preis Mk. 15.

Zum vierten Male ist das Jahrbuch der Elektrochemie erschienen und zum vierten Male müssen wir dasselbe Urteil über dieses Werk fällen, dahingehend, dass sich die Verfasser mit der Herausgabe dieses Buches ein Verdienst erworben haben und dass das Erscheinen desselben in den Kreisen der Fachgenossen mit Freuden begrüsst werden wird, umsomehr als die Einteilung des Stoffes und die Art der Darstellung, sowie der ganzen Bearbeitung geschickt, übersichtlich und umfassend ist und da auch die Ausstattung und die illustrativen Beigaben wirklich hervorragend zu nennen sind.

Zum vierten Male müssen wir aber an dem sonst hervorragenden Werk dieselben Ausstellungen machen: Eine teilweise gesucht einseitige Litteraturauswahl, ein Totschweigen oder diesem doch gleichkommendes Abfertigen wissenschaftlicher Gegner (z. B. Bucherer S. 6, Hargreaves S. 7 u. s. w. u. s. w.) nirgends eine Widerlegung derselben auf Grund von Thatsachen, statt dessen aber oft eine Ausdrucksweise, die sicherlich nicht in ein wissenschaftlich sein sollendes Werk gehört, und dann besonders eigenartig wirkt, wenn sie Vertretern anderer Ansichten, als wie die Herrn Verfasser sie haben, gegenüber gebraucht wird; Worte, wie »schwindelhafte Behauptung« (S. 155), »Oberflächlichkeit und Gehässigkeit des Urteils« (S. 185), »mässig entwickeltes litterarisches Anstandsgefühl« (S. 185), u. s. w. u. s. w. gehören sicher ebensowenig hierher wie der Ausdruck »Leithammel« (S. 335) und wenn insbesondere der eine Herr Verfasser in diesem Tone des seligen Herrn Prof. Kolbe weiter thut, wird er seinen Ansichten geradeso wenig Geltung damit verschaffen können, wie dieser es konnte, besonders dann, wenn die Gegner, anstatt mit Gegengründen, einfach mit Bemerkungen abgethan werden, wie »wir brauchen uns nicht näher mit seinen Ausführungen zu befassen« (S. 157), »es braucht hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden« (S. 6) u. dergl. Mit solchen Ausführungen drücken die Herren Verfasser ihr eigenes sonst so schönes und verdienstvolles Unternehmen selbst auf ein niedereres Niveau herab, und es wäre zu wünschen, dass sich dieselben endlich einmal über der »Parteien Hass und Gunst« auf einen rein objektiven Standpunkt stellen.

Die »Empfehlenswerten Veröffentlichungen« als Anhang bleiben besser weg, wenn darin hervorragende Spezial-Werke ganz fehlen und dagegen Bücher, die mit der Elektrochemie absolut nichts zu thun haben, wie Zohlenbuch von Corio, Handbuch der Metallgiesserei von Dr. Wüst u. s. w. u. s. w., oder aber gar Reklamebücher von Firmen (ebenfalls ohne jeden Zusammenhang mit der Elektrochemie), wie Jenisch, Haustelegraphie angeführt sind. Welchen Wert hat eine derartige Zusammenstellung »Empfehlenswerte Veröffentlichungen«?

In der Vorrede ist besonders erwähnt, dass als neuer Mitarbeiter für den wissenschaftlichen Teil Herr Dr. Danneel, Assistent am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen »gewonnen« wurde. »Gewonnen« ist gut. Dieser neu »gewonnene« Herr Mitarbeiter hat, wie nebenbei erwähnt sei, in demselben Jahre, von dem das Werk handelt, seine Dissertation erscheinen lassen.

Heyne. Wörterbuch der Elektrotechnik. Erster Band. Deutsch, englisch und spanisch. Mit besonderer Berücksichtigung der modernen Maschinentechnik, Giesserei und Metallurgie. Dresden 1898. Verlag von Gerhard Kühtmann. Preis M. 4,80.

Indem wir unsere Leser auf das Erscheinen dieses neuen Lexikons aufmerksam machen, werden wir nach dem Vorliegen sämtlicher 3 Bände ausführlich auf dasselbe zurückkommen.

Ferner sind bei der Redaktion eingegangen:

Dommer, Prof. F. Calcium-Carbid und Acetylen. Ihre Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Autorisierte Uebersetzung von Wilhelm Landgraf. Mit 66 Abbildungen. München und Leipzig. Druck und Verlag von R. Oldenburg. 1898.

Weston Normal-Instrumente für Schalttafeln 1898. Katalog No. 11. The European Weston Electrical Instrument Co. Berlin, Newark.

Volle Garantie für gute Funktion!!! Probezeit! Probezeit!

„INFORMER."



Genaueste Kontrolle des zur rationellen **Verbrennung** nötigen **Luftquantums. Einstellbar** f. **jede Anlage. Ueberraschende Oekonomie im Brennmaterialverbrauch. Erhöhte Kontrolle** d. **Arbeitsgutes. Herabminderung** von **Ausschuss. Gleichmässigkeit** des **Betriebes. Schonung** der **Anlagen.**

Für **Dampfkessel,** sowie alle technischen Feuerungen im **Hüttenwesen,** in d. **metallurgischen, keramischen, Glas-, chemischen, Stärke- u. Zucker-, Brennerei-, Brauerei-, Thonwaaren-, Ziegelei, Bäckerei-Industrie** unentbehrlich, f. **Verkokereien, Retortenöfen** der Gasanstalten, **Zink**-Destillation etc., **Tiegel-** und **Flammöfen** d. **Giessereien, Generatoren** d. Gasfeuerungen etc. etc. von höchstem Vorteile.

Apparate-Bau-Anstalt A. Friedeberg, Civil-Ingenieur,
Feinste Referenzen! **Berlin N., Fennstr. 21** **Specialprospekte!**
Nur gut eingeführte **Vertreter** allerorts gesucht.

Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abtheilungen für Architektur, Ingenieurwesen, Maschinenbau, Elektrotechnik, Chemie (einschliesslich Elektrochemie und Pharmacie), Allgemeine Abtheilung (insbesondere für Mathematik und Naturwissenschaften). Cursus für Geometer I. Klasse, Staatsprüfungen vor dem Grossh. Prüfungsamte zu Darmstadt, Reichsprüfung für Pharmaceuten, Diplomprüfung, Prüfung für Nahrungsmittel-Chemiker, besondere Prüfungen für Ausländer. Zulassung der Studirenden zu den Staatsprüfungen für Hochbau-, Ingenieur- und Maschinenwesen in Baden, Bayern, Braunschweig, Hessen, Preussen, Sachsen, Württemberg. Zufolge von Herbst- und Osterkursen kann das Studium sowohl im Herbste als auch zu Ostern begonnen werden. **Immatrikulationen** vom 4. October ab. **Anmeldungen** für das Winter-Semester bis 18. October. Beginn der Vorlesungen 18. October. Programme unentgeltlich und portofrei vom Secretariat gegen Einsendung von 20 Pfg. in Briefmarken. **Das Rectorat.**

Bleilöthapparate und Werkzeuge liefert, und Bleilötharbeiten übernimmt

J. H. C. Eckelt, Berlin N., Prinzenallee 83.

Fabrikations-Modelle

liefert

G. Grabosch, Berlin W., Bülowstr. 59.

Fischers technologischer Verlag M. KRAYN, Berlin W.
Steglitzerstrasse 86.

Im Oktober erscheint:
Die zweite neu bearbeitete und vermehrte Auflage von

Die Legierungen

in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke.
Ein Hand- und Hilfsbuch für sämtliche Metallgewerbe.
Von **A. Ledebur.**
Oberbergrat u. Prof.
Preis gebunden Mk. 4,—.

Prof. Ledeburs Legierungen haben seit ihrem Erscheinen überall Anerkennung gefunden. Der bekannte Autor hat mit seinen Legierungen ein Werk geschaffen, das ohne allzu weitschweifig zu sein, doch jedem die Möglichkeit gewährt, sich über die allgemeinen bei der Bildung von Legierungen zu beachtenden Gesetze, sowie über die Zusammensetzung der am häufigsten benutzten Legierungen zu belehren.

Eisenlacke
A. W. Andernach-Beuel

Gleis-Anlage

2500 Mtr. Gleis mit **Weichen, Drehscheiben** etc., versch. grossen und kleinen Transportwagen, billig abzugeben. Auf Wunsch auch nur einzelne Materialien.

Gefl. Anfrag. sub. **I. Z.** Expedition der Elektrochemischen Zeitschrift, Berlin W., Steglitzerstr. 86.

P. & M. Herre,

Berlin W. 35,

Glühlampen

jeder Spannung und Kerzenstärke.

Billige Preise. Ia Qualität.

Dr. phil., 8 Semester Hannover (Elektrotechnik u. Chemie), 4 Semester Göttingen, Werkstattpraxis, kaufmänn. thätig gewesen, mit englischer Sprache vertraut, **sucht Stellung** in **Accumulatoren- oder elektrochemisch. Fabrik.** Offerten sub R. S. 4522 an Rud. Mosse, Berlin W., Potsdamerstr. 59.

Billige Bücher

Garant. tadellose Gelegenheits-Exemplare!

Meyer's Konversations-Lexicon.
5. neueste Ausg. 1897. 17 Prachtbände **statt Mk. 170,— nur Mk. 98,75.**

Brehm's Tierleben, neueste bunte Ausgabe, 10 Prachtbände **statt Mk. 150,— nur Mk. 80,—.**

Reuter's Sämtl. Werke. 7 Prachtbände **statt Mk. 26,— nur Mk. 19,—.**

Treitschke, Deutsche Geschichte.
7 Prachtbände **statt Mk. 65,— nur Mk. 49,—.**

Wilhelm Busch Album statt Mk. 20,— nur Mk. 14,75.

Lueger, Lex. d. gesamt. Technik.
7 Prachtbände **statt Mk. 210.— nur Mk. 120,—.**

Sonstige Litteratur, die Sie brauchen, ähnlich preiswert!

Berliner West-Buchhandlung
E. Kantorowicz
Berlin W., Potsdamerstrasse 135.
Bücher, Bibliotheken werden angekauft.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 8. 1. November 1898.

ÜBER DIE VERGLEICHENDE DARSTELLUNG VON AKKUMULATOREN.

Von *P. Schoop* (Hall i. Tyrol) und *H. Benndorf* (Wien).

(Ausgeführt im Physikalisch-Chemischen Institut [Professor F. Exner] in Wien).

(Fortsetzung.)

Der **Oblasser-Akkumulator.** Das vom Patentbureau des Herrn Victor Tischler in Wien freundlichst überlassene Element enthält zwei Superoxydplatten und drei Bleischwammplatten, welche sich in einem Gefass aus Celluloid befinden. Das Celluloidgefass ist 230 mm hoch, 158 mm lang und 105 mm tief, innen gemessen und hat eine Wandstärke von 1 mm. Auf dem Boden liegen zwei Holzstäbe, auf welchen die Platten aufruhen, sodass die unteren Plattenkanten ca. 20 mm vom Boden abstehen. Aus dem dicht aufgekitteten Celluloiddeckel ragen die beiden Pole heraus; ausserdem ist ein Rohransatz zum Austritt der Gase und Nachfüllen der Flüssigkeit am Deckel angebracht. Alle Platten haben dasselbe Format und sind 155 mm hoch, 135 mm lang und 12 mm dick. — Die besondere Eigentümlichkeit dieser Elektroden besteht darin, dass sie vollkommen von einer Hülle aus perforiertem Celluloid von 1 mm Dicke umschlossen sind, sodass die eigentliche Plattendicke 10 mm beträgt. Nach der Patentbeschreibung (Oestr. Patent No. 62 939) wird die Celluloidhülle mit Füllmasse angefüllt und die Stromzuleitung in Gestalt parallel laufender, senkrecht stehender Bleistreifen, welche am oberen Ende durch eine Querleiste mit Fahne verbunden sind, zentrisch in der Füllmasse plaziert. Der Abstand der Platten von einander ist 4 mm und ist durch an die Celluloidhülle der positiven Platten angekittete Celluloidstreifen gesichert. Die Gewichtsverhältnisse sind:

2 Superoxydplatten (feucht) samt Stromableitung	2,420 kg
3 Bleischwammplatten (feucht) samt Stromableitung	3,680 „
Das Gefass samt Deckel	0,470 „
1,680 Liter Schwefelsäure von 1,170 spez. Gewicht	1,800 „
Summa	8,370 kg

Die ganze Konstruktion dieses Akkumulators ist auf möglichste Gewichtsersparnis eingerichtet; die Celluloidhullen haben nicht allein den Zweck, die Füllmassen beisammen zu halten, sondern geben der Elektrode zugleich mechanische Festigkeit. Das Verhaltnis von Füllmasse zum Bleileiter ist denkbar günstig, sodass dieses System besonders bei der Beanspruchung mit geringeren Stromstärken erhebliche Kapazität aufweist. Es ist ein »Maasse-Akkumulator«, aber mit

»Taschenelektroden«. Der normale Ladestrom ist zu 10 Ampère, der maximale Entladestrom zu 15 Ampère angesetzt.

In der Preisliste von 1896 ist unter der Bezeichnung A_5 (Seite 10) der unserm Elemente entsprechende Typus angesetzt wie folgt:

Gewieht jeder Elektrode 1 kg. Garantierte Kapazität bei

5	10	15	Ampère Entladungsstrom
100	90	75	Ampèrstunden.

Aeussere Dimensionen 130×190×240 mm.

Dabei gilt, dass der Spannungsabfall des Elementes bei

20	9 und 5 stündiger Entladungszeit auf	
1,80	1,75	1,70 Volt normiert werde.

Die Ladung soll vorzugsweise 9—10 Stunden beanspruchen. Die Entladungsstromstärke soll auch bis auf 40 Ampère gesteigert werden können ohne Nachteil für den Akkumulator. Diese Akkumulatoren werden besonders für fahrbare Dienste empfohlen, wie zur Traktion von Tramwagen, Eisenbahnwagenbeleuchtung, elektr. Schiffe und dergleichen.

Ein vom k. k. technologischen Gewerbemuseum in Wien untersuchter Akkumulator derselben Provenienz zeigte bei 3 positiven und 4 negativen Platten derselben Dimensionen wie oben,

ein Plattengewieht*) von 7,410 kg
„ Zellgewicht von . . 3,600 „
„ Säuregewicht von . 5,090 „
Summa 16,100 kg

Die Kapazität dieses Typus betrug (innerhalb 10% des Abfalls der Klemmenspannung)

	140	125	108 Ampèrestunden
bei	7	14	21 Ampère Entladestrom.

Der maximale Ladestrom ist hier mit 15 Ampère normiert worden.

Während der Güleher Akkumulator neu und ungebraucht zur Prüfung gelangte, hatten der Oblasser- wie auch der Akkumulator von Baumgarten bereits schon einige Zeit in allerdings sehr mässigem Gebrauch gestanden, ersterer zur gelegentlichen Demonstrationsbeleuchtung einiger Glühlampen, letzterer für die geringen Stromlieferungen, welche die physikalischen Arbeiten im Institut erforderten. Von einer Abnützung durch den Gebrauch kann daher auch bei diesen zwei Akkumulatoren kaum gesprochen werden; dagegen könnte selbst das Stehen der Elektroden in der Säure einen gewissen Unterschied derselben gegenüber ganz neuen bedingen.

*) Hier betrug der Abstand der Platten von einander 8 mm.

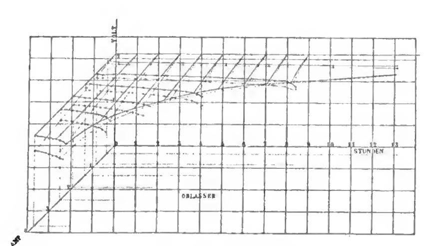


Fig. 61. Fläche des Oblasser-Akkumulators.

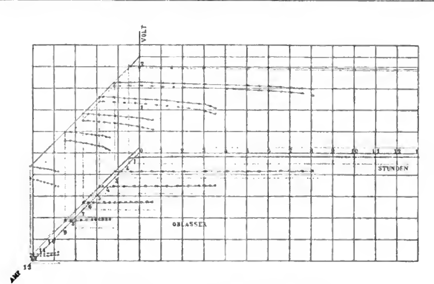


Fig. 62. Flächen der einzelnen Elektroden des Oblasser-Akkumulators.

Akkumulator Oblasser (Triest). Entladung mit 16,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Strom-stärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
10. 7. 97													
2^{00}	0,000	00,00	—	2,110	—	2,273	—	0,146	-	2,127	—	—0,017	Die vorausgehende Ladung erfolgte mit 3,5 Ampère durch 19 Stunden = 66,5 Ampèrestunden vom 9.-10. 7. 97 Mittlere Temperatur 25,5°
2^{15}	0,000	16,00	1,921	2,100	2,096	2,232	0,175	0,146	1,921	2,086	0,000	+0,014	
2^{30}	0,250	16,00	1,921	2,075	2,101	2,221	0,175	0,146	1,926	2,075	—0,005	0,000	
2^{45}	0,500	16,00	1,903	2,058	2,085	2,213	0,175	0.150	1,910	2,063	—0,007	—0,005	
3^{00}	0,750	16,00	1,898	2,050	2,074	2,207	0,175	0,152	1,899	2,055	—0,001	—0,005	
3^{15}	1,000	16,00	1,886	2,040	2,066	2,200	0,180	0,155	1,886	2,045	0,000	—0,005	
3^{30}	1,250	16,00	1,866	2,025	2,048	2,187	0,176	0,154	1,872	2,033	—0,006	—0,008	
3^{45}	1,500	16,00	1,857	2,017	2,041	2,180	0,180	0,158	1,861	2,022	—0,004	—0,005	
4^{00}	1,750	16,00	1,833	2,000	2,024	2,163	0,185	0,164	1,839	1,999	—0,006	+0,001	
4^{15}	2,000	16,00	1,811	1,988	2,007	2,150	0,186	0,164	1,821	1,986	—0,010	+0,002	
4^{30}	2,250	16,00	1,801	1,977	1,983	2,150	0,190	0,167	1,793	1,983	+0,008	—0,006	
4^{45}	2,500	16,00	1,771	1,967	1,967	2,133	0,186	0,164	1,781	1,969	—0,010	—0,002	
5^{00}	2,750	16,00	1,751	1,950	1,943	2,122	0,188	0,166	1,755	1,956	—0,004	—0,006	
5^{15}	3,000	16,00	1,711	1,930	1,915	2,092	0,193	0,170	1,722	1,922	—0,011	+0,008	
5^{30}	3,250	15,00	1,691	1,913	1,893	2,092	0,198	0,174	1,695	1,918	—0,004	—0,005	

Akkumulator Oblasser (Triest). Entladung mit 7 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
12. 7. 97													Die vorausgehende Ladung erfolgte mit 3,5 Ampère durch 15 Stunden = 52,5 Amperestunden vom 10. bis 11. 7. 97. Mittlere Temperatur 27,5°.
8^{00}	0,000	—	—	2,104	—	2,238	—	0,120	—	2,118	—	— 0,014	
8^{15}	0,000	7,00	1,975	2,068	2,143	2,190	0,155	0,140	1,988	2,050	—0,013	+0,018	
8^{30}	0,250	7,00	1,987	2,040	2,149	2,212	0,155	0,140	1,994	2,072	—0,007	—0,032	
9^{00}	0,750	7,00	1,981	2,060	2,146	2,212	0,153	0,140	1,993	2,072	—0,012	—0,012	
9^{30}	1,250	7,00	1,981	2,068	2,155	2,220	0,160	0,150	1,995	2,070	—0,014	—0,002	
10^{00}	0,750	7,00	1,969	2,047	2,143	2,208	0,163	0,150	1,980	2,058	—0,011	—0,011	
10^{30}	2,250	7,00	1,963	2,042	2,129	2,200	0,155	0,145	1,974	2,055	—0,011	—0,013	
11^{00}	2,750	7,00	1,958	2,037	2,123	2,193	0,160	0,148	1,963	2,045	—0,005	—0,008	
11^{30}	3,250	7,00	1,949	2,032	2,116	2,187	0,163	0,150	1,953	2,037	—0,004	—0,005	
12^{30}	4,250	7,00	1,929	2,015	2,103	2,172	0,163	0,145	1,940	2,027	—0,011	—0,012	
1^{30}	5,250	7,00	1,913	2,003	2,086	2,160	0,168	0,157	1,918	2,003	—0,005	0,000	
2^{30}	6,250	7,00	1,883	1,980	2,060	2,148	0,168	0,157	1,892	1,991	—0,009	—0,011	
3^{00}	6,750	7,00	1,863	1,974	2,050	2,137	0,168	0,157	1,882	1,980	—0,019	—0,006	
3^{30}	7,250	7,00	1,851	1,962	2,036	2,125	0,170	0,160	1,866	1,965	—0,015	—0,003	
4^{00}	7,750	7,00	1,845	1,950	2,024	2,113	0,174	0,162	1,850	1,951	—0,005	—0,001	
4^{30}	8,250	7,00	1,823	1,930	2,003	2,093	0,165	0,155	1,838	1,938	—0,015	0,008	
5^{00}	8,750	7,00	1,803	1,919	1,983	2,088	0,168	0,157	1,815	1,931	—0,012	—0,012	
5^{30}	9,250	7,00	1,743	1,782	1,950	2,060	0,180	0,162	1,750	1,898	—0,007	—0,116	

Akkumulator Oblasser (Triest). Entladung mit 3,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
13. 7. 97													Mittlere Temperatur 22,0°
10^{30}	0,000	3,00	2,086	2,137	2,250	2,280	0,132	0,123	2,118	2,157	—0,032	—0,020	
11^{00}	0,500	3,00	2,053	2,093	2,226	2,250	0,151	0,140	2,075	2,110	—0,022	—0,017	
12^{30}	2,000	3,00	2,050	2,093	2,216	2,244	0,167	0,151	2,049	2,093	+0,010	0,000	
2^{00}	3,500	3,00	2,046	2,085	2,219	2,244	0,170	0,160	2,049	2,084	0,003	+0,001	
4^{00}	5,500	3,00	2,039	2,072	2,202	2,232	0,164	0,162	2,038	2,070	+0,001	+0,002	
6^{00}	7,500	3,00	2,024	2,058	2,194	2,220	0,164	0,160	2,030	2,060	—0,006	—0,002	
9^{00}	10,500	3,00	2,006	2,047	2,179	2,208	0,164	0,155	2,015	2,053	— 0,009	—0,00[illegible]	
12^{00}	13,500	3,00	2,001	2,041	2,174	2,202	0,170	0,164	2,004	2,038	0,003	+0,003	
14. 7. 97													
5^{00}	18,500	3,00	1,972	2,015	2,145	2,180	0,167	0,160	1,978	2,020	—0,006	—0,005	
7^{00}	20,500	3,00	1,951	1,998	2,136	2,168	0,170	0,162	1,966	2,006	—0,015	—0,008	
9^{00}	22,500	3,00	1,944	1,995	2,121	2,162	0,182	0,173	1,939	1,989	+ 0,005	+0,00[illegible]	
9^{30}	23,000	3,00	1,931	1,983	2,110	2,144	0,175	0,167	1,935	1,977	— 0,004	+0,006	
10^{00}	23,500	3,00	1,931	1,976	2,110	2,150	0,178	0,170	1,932	1,980	— 0,001	— 0,004	
11^{00}	24,500	3,00	1,920	1,970	2,103	2,135	0,173	0,164	1,930	1,971	— 0,010	— 0,001	

Akkumulator Oblasser (Triest). Ladung mit 7,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Ladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
14. 7. 97													Mittlere Temperatur 22°
11^{15}	0,000	7,00	2,190	2,085	2,355	2,255	0,135	0,144	2,220	2,111	-0,030	-0,026	
11^{30}	0,250	7,00	2,227	2,116	2,380	2,290	0,144	0,150	2,236	2,140	-0,009	-0,024	
11^{45}	0,500	7,00	2,227	2,128	2,383	2,296	0,132	0,144	2,251	2,152	-0,024	-0.024	
12^{45}	1,500	7,00	2,250	2,150	2,400	2,313	0,138	0,144	2,262	2,169	-0,012	-0,019	
1^{45}	2,500	7,00	2,280	2,180	2,423	2,400	0,132	0,140	2,291	2,260	-0,011	?	
2^{45}	3,500	7,00	2,303	2,209	2,440	2,360	0,130	0,140	2,310	2,220	-0,007	-0,011	
3^{45}	4.500	7,00	2,310	2,215	2,446	2,371	0,121	0,132	2,325	2,239	-0,015	-0,024	
4^{45}	5,500	7,00	2,338	2,250	2,463	2,388	0,115	0,132	2,348	2,256	-0,010	-0,006	
5^{45}	6.500	7,00	2,365	2,262	2,480	2,406	0,098	0,127	2,382	2,279	-0,017	-0,017	
7^{00}	7,750	7,00	2,430	2,285	2,497	2,430	0,057	0,121	2,440	2,309	-0,010	-0,024	
8^{00}	8,750	7,00	2,515	2,331	2,542	2,475	0,029	0,127	2,513	2.348	+0,002	-0,017	
9^{00}	9,750	7,00	2,623	2,372	2,588	2,515	-0,034	0,127	2,622	2.388	+0,001	-0,016	
9^{30}	10,250	7,00	2,674	2.393	2,612	2,531	-0,063	0,144	2,675	2,387	-0,001	+0,006	
10^{00}	10,750	7,00	2,698	2,509	2,606	2,542	-0.073	0,057	2,679	2,485	+0,019	+0,024	

Akkumulator Oblasser (Triest). Entladung mit 30,7 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
15. 7. 97													Mittlere Temperatur 25° Spez. Gew. der Säure 1,210
11^{00}	0,000	31,60	1,793	2,086	2,018	2,250	0,222	0.163	1,796	2,087	-0,003	-0,001	
11^{10}	0,167	31,50	1,781	2,063	2,001	2,232	0,212	0,169	1,789	2,063	-0,008	0,000	
11^{20}	0,333	31,00	1,765	2.052	1,995	2,226	0,222	0,174	1,773	2,052	-0,008	0,000	
11^{30}	0,500	30,50	1,741	2,040	1,965	2,207	0,222	0,174	1,743	2,033	-0,002	+0,007	
11^{40}	0,667	31,00	1,708	2.018	1,942	2,196	0,233	0,174	1,709	2,022	-0,001	-0,004	
11^{50}	0,833	31,00	1,678	2,005	1,915	2,190	0,233	0,187	1,682	2,003	-0,004	+0,002	
12^{00}	1,000	30,00	1,661	2,000	1,896	2,167	0,239	0,187	1,657	1,980	+0,004	+0.020	
12^{10}	1,167	30,80	1,621	1,972	1,850	2,143	0,239	0,187	1,611	1,956	+0,010	+0,016	
12^{20}	1,333	29,00	1.598	1,943	1,845	2,127	0,251	0,192	1,594	1.935	+0,004	+0,007	

Akkumulator Oblasser (Triest). Entladung mit 21,0 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S	VI E. K.					
16. 7. 97													Mittlere Temperatur 23°
10^{10}	0,000	21,00	1,866	2,074	2,057	2,219	0,187	0,152	1.870	2,067	-0,004	+0,007	
10^{45}	0,250	21,00	1,866	2,074	2,063	2,225	0,192	0,158	1,871	2,067	-0,005	+0.007	
10^{40}	0,500	21,00	1,849	2,052	2,040	2,213	0,192	0,158	1,848	2,055	+0,001	-0,003	
10^{55}	0,750	21,00	1,825	2,040	2,023	2,207	0,198	0,170	1,825	2,037	0,000	+0,003	
11^{10}	1,000	21,00	1,803	2,017	2,005	2,172	0,198	0,163	1,807	2,009	-0,004	+0,008	
11^{25}	1,250	21,00	1,775	2,000	1,978	2,167	0,203	0,175	1,775	1,992	0,000	+0,008	
11^{35}	1,417	21,00	1,752	1,994	1,953	2,155	0,203	0,175	1,750	1,980	+0,002	+0,014	
11^{45}	1,584	21,00	1,728	1,971	1,941	2,150	0,210	0.175	1,731	1,975	-0,003	-0,004	
11^{55}	1,750	21,00	1,712	1,959	1,924	2,144	0,210	0,181	1,714	1,963	-0,002	0,004	
12^{05}	1,917	21,00	1,665	1,938	1.878	2,109	0,216	0,181	1,662	1,928	+0,003	+0,010	
12^{15}	2,084	21,00	1,608	1,913	1,837	2,097	0,222	0,187	1,615	1,910	-0,007	+0,013	

Akkumulator Oblasser (Triest). Entladung mit 11,5 Ampère.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Datum und Zeit	Dauer der Entladung in Stunden	Stromstärke in Ampère	Pos. mit neg. Platte		Pos. Platte mit Cd		Neg. Platte mit Cd		III-V	IV-VI	I-(III-V)	II-(IV-VI)	Bemerkung
			I K. S.	II E. K.	III K. S.	IV E. K.	V K. S.	VI E. K.					
17. 7. 97													
8^{20}	0,000	11,5	2,029	2,087	2,150	2,233	0,170	0,144	1,958	2,089	+ 0,049	— 0,002	Mittlere Temperatur 22,5°
8^{30}	0,167	11,5	1,972	2,093	2,155	2,244	0,178	0,150	1,955	2,094	— 0,005	— 0,001	
9^{00}	0,667	11,5	1,959	2,070	2,145	2,238	0,173	0,156	1,950	2,082	— 0,013	— 0,012	
9^{30}	1,167	11,5	1,942	2,053	2,126	2,210	0,173	0,156	1,931	2,054	— 0,011	— 0,001	
10^{00}	1,667	11,5	1,930	2,042	2,115	2,199	0,178	0,156	1,915	2,043	0,007	— 0,001	
10^{30}	2,167	11,5	1,913	2,024	2,098	2,179	0,184	0,161	1,892	2,018	— 0,001	+ 0,006	
11^{00}	2,667	11,5	1,890	2,013	2,075	2,174	0,178	0,161	1,875	2,013	— 0,007	0,000	
11^{30}	3,167	11,5	1,867	1,983	2,052	2,156	0,178	0,161	1,852	1,995	— 0,007	— 0,012	
12^{00}	3,667	11,5	1,837	1,967	2,029	2,123	0,184	0,167	1,823	1,956	— 0,008	— 0,011	
12^{30}	4,167	11,5	1,802	1,950	2,000	2,100	0,190	0,173	1,788	1,927	— 0,008	+ 0,023	
1^{00}	4,667	11,5	1,769	1,920	1,965	2,082	0,184	0,167	1,759	1,915	— 0,012	+ 0,005	
1^{15}	4,917	11,5	1,741	1,903	1,937	2,076	0,190	0,173	1,725	1,903	— 0,006	0,000	
1^{30}	5,167	11,5	1,688	1,850	1 890	2,025	0,195	0,178	1,673	1,847	— 0,007	+ 0,003	
1^{45}	5,417	11,5	1,625	1,816	1,825	1,978	0,193	0,178	1,610	1,800	— 0,007	+ 0,016	

Reduktion der Beobachtungen auf den „Einheits-Akkumulator".

Würden die drei betrachteten Elemente dasselbe Gewicht haben, dann liessen sich die erhaltenen Werte durch einfache Nebeneinanderstellung vergleichen. Da dies aber nicht der Fall ist, tritt die Notwendigkeit ein, die Resultate auf einheitliche Basis zurückzuführen. In den graphischen Darstellungen ist die Gewichtseinheit als solche gewählt, d. h. es ist die Charakteristik jedes Systems auf denjenigen Akkumulator, welcher gerade 1 Kilogramm wiegt, bezogen worden. Denkt man sich aus jedem der betrachteten Elemente ein Stück herausgeschnitten, das ein Kilogramm wiegt und bei dem die einzelnen Bestandteile (Elektroden, Säure, Gefäss) in genau demselben Verhältnis zu einander stehen, wie das beim kompleten Element der Fall ist, so werden die »Einheits-Akkumulatoren« erhalten. Die elektromotorischen Kräfte sind unabhängig vom Gewicht der Elektroden, sodass die ermittelten elektromotorischen Kräfte ohne weiteres auch für den Einheits - Akkumulator zutreffen. Wird die auf 1 Kilogramm Gewicht des Akkumulators entfallende Stromstärke an Stelle der tatsächlich beobachteten gesetzt, so sind auch die gefundenen Klemmenspannungen für den Einheits-Akkumulator zu adoptieren. — Das Gewicht des A. F. A. G.-Akkumulators betrug 20,300 Kilogramm, die Stromstärke der Entladung (nach Tabelle I) 16.0 Ampère, sodass die, auf den 1 Kilogramm-Akkumulator entfallende Stromstärke $\frac{16,0}{20,3} = 0,788$ Ampère beträgt. Das vierte Kurvenpaar in Fig. 50 enthält die Werte der Klemmenspannungen von Tabelle I als Abseissen, die zugehörigen Werte der Zeit als Ordinaten aufgetragen (untere, punktierte Kurve) und ebenso die Werte für die zutreffenden elektromotorischen Kräfte (obere, ausgezogene Kurve). — Die durch diese beiden Kurvenzüge gelegte Vertikalebene schneidet die dritte Axe in dem Abstand von 0.788, da die Teilung auf dieser Axe in Ampère-einheiten aufgetragen ist. — In den Figuren 50, 52 und 61 sind auf der X-Axe die Potentialdifferenzen in Volteinheiten, auf der Y-Axe die Zeiten in Stunden und auf der Z-Axe die Stromstärken — in Ampèreeinheiten aufgetragen, wobei die Stunde mit der Länge von ca. 8 mm das Volt mit ca. 15 mm Länge und das Ampère mit ca. 11 mm figuriert. Auf die absoluten Werte dieser Massstabe kommt es natürlich gar nicht an; wenn nur bei allen Darstellungen derselbe Massstab eingehalten wird, genügt dies zur Vergleichung. Die den sechs verschiedenen Entladungsintensitäten entsprechenden Kurvenzüge

stellen sich als parallel zur X-Axe geführte Vertikalschnitte durch zwei Flächen dar, von denen die obere ein Bild des elektromotrischen Verhaltens, die darunter liegende dasjenige der Klemmenspannungen des Akkumulators giebt.

Bei einem Akkumulator, dessen Widerstand unendlich klein und dessen Depolarisationsfähigkeit unendlich gross wäre, müsste die Fläche für die elektromotorischen Kräfte mit derjenigen für die Klemmenspannungen zusammenfallen und durch eine, parallel zur Z-Axe gelegte Ebene dargestellt werden. Je geringer daher die Abweichung der Flächen von dieser Horizontalebene ist oder je grösser das von der Fläche mit den 3 Axen eingeschlossene Volum ist, desto mehr nähert sich der betreffende Akkumulator dem Ideal. Es geht aus der Vergleichung der Figuren 50, 52 und 61 sogleich hervor, dass der Gülcher-Akkumulator den besten der A. F. A. G.-Akkumulator den schlechtetsten Eindruck macht.

Werden, nachdem die zu vergleichenden Akkumulatoren eine gewisse Arbeitsleistung geliefert oder nachdem dieselben einige Zeit in regelmässigem Betrieb gestanden haben, abermals die Flächen auf Grund einer zweiten Serie von Messungen konstruiert, so zeigt sich beim Zusammenhalten der nun erhaltenen Flächen mit den frühern Flächen, welcher von den Akkumulatoren sich am meisten verändert, bezw. verschlechtert hat. Eventuell wird noch einmal eine Betriebszeit resp. weitere Arbeitsleistung, welche natürlich nicht zu gering sein darf, eingeschaltet und nochmals die Fläche konstruiert. —

Noch interessanter als die Akkumulatorflächen sind diejenigen Flächen, welche in analoger Weise für die einzelnen Elektroden konstruiert werden können. Die Figuren 51, 53 und 62 enthalten derartige Bilder. Anstatt die Stromstärke auf den 1 Kilo-Akkumulator zu reduzieren, sind dieselben hier auf die »Einheits-Elektrode« — auf das die 1 Kilogramm Superoxdelektrode — bezogen worden. Bei dem vierten Kurvenstrang in Fig. 51 z. B. enthält die obere ausgezogene Kurve die zwischen der Kadmium-Hülfselektrode und der Superoxydelektrode beobachteten Potentialdifferenzen (Elektromotorischen Kräfte) während der Entladung mit 16 Ampère. Die unmittelbar darunter befindliche, punktierte Kurve enthält die zugehörigen Werte der Potentialdifferenzen zwischen Kadmium-Hülfselektrode und der Superoxydelektrode, welche bei geschlossenem Stromkreis erhalten wurden (also der Klemmenspannung des Akkumulators vergleichbar sind). Die Massstäbe für Zeit und Spannung sind hier dieselben, wie in den Fig. 50, 52 und 61, dagegen ist die Ampèreeinheit nur halb so gross angesetzt wie in diesen, was ganz willkürlich ist, aber erlaubt, solange bei allen Darstellungen der einzelnen Elektrodenflächen nur die einmal adoptierte Länge beibehalten wird.

Das Gewicht der Superoxydelektrode des A. F. A. G. Akkumulators betrug 4,470 Kilogramm, die auf 1 Kilogramm derselben entfallende Stromstärke ist $16:4,470 = 3,58$ Ampère. Das betrachtete Kurvenpaar liegt in einer Vertikalebene, welche einen Abstand von 3,58 von der X Achse hat.

In Figur 51 sind neben den beiden Flächen, welche die Superoxyelektrode charakterisieren, noch die zwei der Bleischwammelektrode zukommenden Flächen eingezeichnet. Beim Gülcher-Akkumulator haben die beiden Elektroden zufälligerweise dasselbe Gewicht, so dass die Stromstärken für die 1 Kilogramm-Bleischwammelektrode mit denen für die Einheits-Superoxydelektrode zusammenfallen. Bei den übrigen beiden Akkumulatoren ist aber das Gewicht der Bleischwammelektrode verschieden von dem der Superoxydelektroden, so dass, um die Bleischwammelektroden der 3 Akkumulatoren miteinander zu vergleichen, drei weitere Figuren - Konstruktionen erforderlich sein würden. Nachdem aber die Entladungen der Bleischwammelektroden beim Oblasser- und beim A. F. A. G. - Akkumulator nicht bis zur völligen Erschöpfung derselben getrieben wurden, musste auf die getrennte Vergleichung dieser verzichtet werden. Die in den Figuren 51, 53 und 62 enthaltenen Flächen gelten vielmehr für dasjenige Gewicht Bleischwammelektrode, welches in jedem der drei Elemente der Einheits - Superoxydelektrode gegenüber steht. Diese Darstellungsart erlaubt einen bequemen Ueberblick über die Art der Verteilung der Klemmenspannungen und elektromotorischen Kräfte auf die einzelnen Elektroden.

Die Gülcher-Superoxydelektrode steht wieder obenan, was Kapazität und Depolarisationsfähigkeit betrifft. Die nächstgrösste Kapazität zeigt die Oblasser - Superoxydelektrode und die kleinste Kapazität die Superoxydelektrode des Baumgarten-Akkumulators. Dagegen ist sofort ersichtlich, dass die Depolarisationsfähigkeit der Oblasser-Elektrode hinter derjenigen des A. F. A. G.-Akkumulators steht. Der Widerstand der Oblasser-Elektrode ist grosser und der Nutzeffekt derselben kleiner als

bei der A. F. A. G.-Elektrode. — Wird vom Akkumulator hohe Kapazität bei geringer Intensität der Beanspruchung verlangt, so ist die Oblasser-Elektrode über die A. F. A.-G.-Elektrode zu stellen, während umgekehrt die A. F. A. G.-Elektrode vorzuziehen ist, wenn der Akkumulator mit höheren Intensitäten, aber nur auf geringere Kapazitäten beansprucht werden soll. In dem Abstand der zu einander gehörigen Flächen für die elektromotorische Kraft und für die Klemmenspannung ist ein Mass für alle diejenigen Faktoren (zusammen genommen) enthalten, welche die Güte der Elektrode nachteilig beeinflussen.

Anstatt die Reduktion der Messungen auf die Gewichtseinheit auszuführen, ist auch vorgeschlagen worden, die »Flächeneinheit« der Elektroden als Reduktionsbasis zu wählen.

Diese Flächeneinheit z. B. der Quadratdezimeter Plattenoberfläche hat aber Nachteile, indem dieselbe weder praktisches noch wissenschaftliches Interesse beansprucht. Es kann weder die Planoberfläche der Elektroden, noch die Oberfläche des Elektrodenträgers so leicht oder genau bestimmt werden, wie das Gewicht. Die Oberfläche einer mit Bleischwamm überkleideten Platte kann, je nach der Feinheit des Schwammes, sogar ein bedeutendes Vielfaches der Oberfläche einer gleich grossen massiven, ebenen Bleiplatte betragen. Es ist allerdings richtig, dass Akkumulatoren mit schweren Elektrodenträgern bei der Reduktion auf die Gewichtseinheit schlechter wegkommen, als

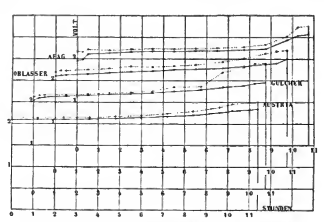


Fig. 63. Ladekurven (Klemmenspannung und elektromotorische Kraft).

solche mit leichten Gerüsten. Dafür aber dient die Dauerprüfung, zu konstatiereren, welcher Akkumulator **mit der Zeit** sich am besten verhält, und hierin muss, wenn anders das grössere Trägergewicht Zweckmässigkeit beanspruchen darf, diese zum Ausdruck kommen. So ist gerade von den Fabrikanten des A. F. A. G.-Akkumulators wiederholt der Versuch gemacht worden, Widerstand, Kapazität etc. von Akkumulatoren auf die Oberflächen-Einheit der Elektroden zu beziehen. Dass aber derartige Kunstgriffe durchaus keinen reellen Nutzen haben können und von wenig wissenschaftlichem Interesse sind, soll hier nicht verschwiegen werden. Dagegen müsste eine geordnete Uebersicht von über längere Perioden (ein bis mehrere Jahre) erstreckten Prüfungen an ein und demselben Akkumulator, unter gewissenhafter Angabe von Gewichts- und Konstruktionsverhältnissen, allseits dankbar begrüsst werden und einen günstigen Eindruck nicht verfehlen. Es ist noch von keiner Dynamomaschinenfabrik versucht worden, die Charakteristik z. B. eines Motors zu bemänteln.

Die Reduktion auf die für den Laien wichtigste Basis, den Preis, schlägt in das kommerzielle Gebiet ein und kann erfahrungsgemäss dem Konsumenten überlassen werden, dessen Verständnis im Notfalle durch die Konkurrenz jede gewünschte (oder manchmal auch ungewünschte) Nachhülfe geleistet wird.

Es erübrigt noch, mit einigen Worten auf die in den Figuren 63 und 64 enthaltenen **Ladekurven** zurückzukommen.

Fig. 63 enthält die Kurven für die Klemmenspannung (punktierte Linie) und die zugehörigen elektromorischen Kräfte (ausgezogene Linie) auf Grund der in den Tabellen genauer niedergelegten Ladungen aufgezeichnet.

In Fig. 64 sind in dem obersten, mit A. F. A. G. bezeichneten Kurvenzug die Zahlenwerte der Tabelle 4 aufgezeichnet, unter Benützung derselben Massstäbe für Zeit und Spannung, wie bei allen vorhergehenden graphischen Darstellungen. Die punktierte Kurve zeigt den Verlauf der beobachteten Potentialdifferenzen zwischen Kadmium und Superoxydelektrode bei geschlossenem Stromkreis an, während die unmittelbar darunter befindliche, ausgezogene Kurve über den Verlauf der elektromotorischen Kräfte Aufschluss giebt. — Der drittunterste Kurvenzug von Fig. 64 enthält die elektromotorischen Kräfte, welche zwischen Bleischwammelektrode und Kadmium beobachtet wurden (gestrichelte Kurve) und die zugehörigen Werte der Potentialdifferenzen bei geschlossenem Stromkreis — ausgezogene Kurve.

In derselben Weise sind auch für den Gülcher- und Oblasser-Akkumulator die Kurven in Fig. 64 ausgeführt worden.

Durch messende Beobachtung der Ladungen mit verschiedenen Intensitäten oder Stromstärken liessen sich auf analoge Art, wie dies für die Entladungen wirklich geschehen ist, **Ladungsflächen** für Klemmenspannung und elektromotorische Kraft jedes Akkumulators wie der einzelnen Elektroden konstruieren. Erst dadurch würden die Bilder des Akkumulators, sowie dessen Elektroden für sich betrachtet, vollständig. Auf Grund dieser Flächen lässt sich dann der Nutzeffekt des Akkumulators bezw. der Elektroden für jede beliebige Beanspruchung sofort erkennen. — Die Entladekapazitäten bei irgend einer beliebigen Beanspruchung und für irgend einen gegebenen Spannungsabfall lassen sich aus den Entladungsflächen ableiten. In derselben Weise dienten die Ladeflächen dazu, die Ladekapazitäten unter beliebigen Verhältnissen erkennen zu lassen. — Die Bilder der Ladeflächen dürften eher noch grösseres Interesse bieten als diejenigen der Entladeflächen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten der bei der Ladung an den Elektroden vor sich gehenden Prozesse (Oxydation der Superoxydmasse und Reduktion der Schwammasse) kleiner sind als bei den Entladungsprozessen (Reduktion von Superoxyd und Oxydation von Bleischwamm).

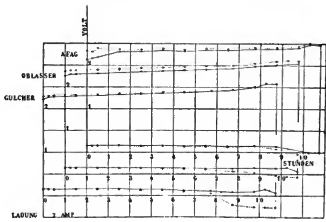


Fig. 64. Ladekurven der einzelnen Elektroden.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen müssen daher deutlicher bei der Vergleichung des Verhaltens bei der Ladung hervortreten.

Bei der Betrachtung der Kurvenzüge in Fig. 63 zeigt sich, dass wieder der Gülcher-Akkumulator den geringsten Abstand der beiden Kurven von einander, d. h. die glatteste Regeneration hat. Den ungünstigsten Eindruck machte der für den Oblasser-Akkumulator gezogene Kurvenstrang, während der

A. F. A. G. Akkumulator etwa die Mitte zwischen den beiden erwähnten Systemen einhält. Es würde aber total ungerechtfertigt sein, anzunehmen, dass diese Verhältnisse durchweg auf alle andern Ladeintensitäten anwendbar seien, denn so wenig die Neigungswinkel der zu einander gehörenden Entladeflächen bei den 3 Systemen identisch sind, ebensowenig ist es wahrscheinlich, dass dies bei den Ladeflächen der Fall sei.

Der Verlauf des Nutzeffekts der betrachteten 3 Systeme für die Lade- und Entladebeanspruchung mit 7 Ampère ergiebt sich, wenn die Entladekurven für 7 Ampère unter die betreffenden Ladekurven gestellt werden. Das Stuck der Ebene, welches durch die Kurven für die Klemmspannungen eingegrenzt wird, ist ein Mass für die nicht regenerierte, im Akkumulator in Wärme umgesetzte Stromarbeit, während die durch die Kurven für die elektromotorischen Kräfte umgrenzte Ebene ein Mass für die bei der Umkehrung des Entladeprozesses stattfindenden Verluste vorstellt. Wäre die Reversibilität des Blei-Akkumulators ideal, so müssten die Kurven der elektromotorischen Kräfte für Ladung und Entladung zusammenfallen. Die Differenz zwischen dem Inhalt der beiden besprochenen Ebenen ist recht eigentlich dem »Widerstand« des Akkumulators bezw. an den Elektroden zuzuschieben.

Fig. 64 zeigt, dass bei allen 3 Systemen die Bleischwammelektrode glattere Ladung erleidet als die Superoxydelektrode. Auch bei den Entladungsflächen hat sich gezeigt, dass die Schwammelektroden sich besser als die Superoxydelektroden verhalten. Den grössten Unterschied zeigt der Oblasser-Akkumulator in dieser Hinsicht. Bei diesem darf schon aus den vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden, dass die Superoxydelektrode entschieden geringwertig ist und die Qualität des ganzen Akkumulators herabdrückt, sodass die Ersetzung derselben durch eine anders konstruierte Elektrode eine wesentliche Verbesserung des Systems herbeiführen liesse. — Bei dem A. F. A. G. Element scheint die Kapazität der Schwammelektrode überflüssig gross im Verhältnis zu derjenigen der Gegenelektrode zu sein, doch ist zu bedenken, dass die Kapazität der Schwammelektrode mit der Zeit abnimmt, also später auf die der Gegenelektrode zurückgehen kann.

Leider sind die Ladungen nicht so leicht der Messung zugänglich, wie es die Entladungen sind. Bei letzteren liesse sich die Aufzeichnung der Kurven ganz leicht auf automatische Weise bewerkstelligen, wozu die empfindlichen registrierenden Voltmesser der Firma Richard frères in Paris besonders tauglich sein dürften. Die Grösse der Hülfselektrode muss natürlich auch in diesem Falle dem Widerstand des Voltmessers angemessen sein. Durch ein einfaches Uhrwerk liesse sich ebenfalls automatisch und in regelmässigen Zeitabständen der Stromkreis unterbrechen. Apparate zur Konstanterhaltung der Stromstärke sowie zur automatischen Unterbrechung des Stromkreises zu einer festgesetzten Spannungsgrenze sind ebenfalls unschwer zu beschaffen. — Werden dann die derart erhaltenen Profile mit der Schere ausgeschnitten und in solchen Horizontal-Abständen von einander aufgestellt, wie dies bei unsern Figuren der Einheitsakkumulatoren axionometrisch gezeichnet ist, so bietet der Anblick dieser Vertikalschnitte mit den gesuchten Flächen ein übersichtliches Bild der elektrischen Eigenschaften des Akkumulators. Die Hügel, welche derart markiert werden, würden dann im Verlauf der weiteren Beanspruchung und Arbeitsleistung des Akkumulators immer kleiner. Es wird bei Heranziehung aller automatischen Vorkehrungen die geschilderte Prüfung auch so wenig Zeit als möglich beanspruchen, sodass vielleicht in Zukunft anstelle der üblichen Spannungs- oder Kapazitätskurven bezw. toter Tabellenreihen photographische Reproduktionen erwähnter Gebilde treten, welche, wenn sich dieselben über einen genügenden Zeitraum und entsprechende Arbeitsleistung des Versuchsobjektes erstrecken, einen umfassenden Begriff von der Güte, Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit des solchermassen charakterisierten Systems geben.

Bei den Ladungen können die elektromotorischen Kräfte kaum anders als nach einer Kompensationsmethode, mit dem Kapillarelektrometer als Nullindikator, bestimmt werden. Ueber eine dazu passende Versuchsanordnung muss auf das bereits erwähnte Handbuch verwiesen werden. In demselben finden sich auch den vorstehenden analoge Bilder der Entladungsflächen eines Marschner-Akkumulators sowie eines Akkumulators der Austria-Akkumulatorenfabrik in Baden bei Wien.

Möchten diese Auseinandersetzungen dazu beitragen, dass in Fabrikslaboratorien wie an Lehranstalten das hier eingeschlagene oder ein demselben ähnliches Vorgehen befolgt und dadurch die noch so nötigen Fortschritte auf dem Gebiet der elektrischen Akkumulatoren befördert werden.

ELEKTROLYTISCHE BESTIMMUNGEN.

Von *Edgar F. Smith* und *Daniel L. Wallace.*

I. Uran.

Vor einigen Jahren fand einer von uns, dass es möglich sei, Uran aus einer Acetat-Lösung durch den elektrischen Strom zu fällen. Der Niederschlag bestand aus Uranprotosesquioxydhydrat, welches ausgeglüht und gewogen $U_3\ O_8$ ergab. Dies Verfahren wurde befolgt, um Uran von den Alkalimetallen zu trennen, wenn sie in gewissen seltenen Mineralien zusammen vorkamen. Es ist seitdem oft vom Verfasser angewendet worden und seine Brauchbarkeit hat sich vollauf bestätigt. Jedoch scheint Heidenreich*) augenscheinlich einige Schwierigkeit bei der Erzielung befriedigender Resultate gefunden zu haben, denn er bemerkt: »Versuche, Uran aus seiner Acetatlösung quantitativ abzuscheiden, führten zu keinem Ergebnis, selbst bei 50stündiger Einwirkung des elektrischen Stromes « Eine Methode, welche 50 Stunden Dauer erfordert, dürfte kaum als wertvoll angesehen werden, selbst wenn die Endresultate wirklich gut sind. Die folgenden Versuche zeigen aber nicht nur, dass befriedigende Resultate erhalten werden können, sondern sie lassen überdies wenig Zweifel über den Zeitfaktor, welcher bei allen Bestimmungen von höchster Wichtigkeit ist.

Es wurde eine Lösung von Uranacetat bereitet, welche 0,1185 gr. von Uranouranioxyd ($U_3\ O_8$) in 10 ccm Lösungsmittel enthielt. Zu diesem Volumen wurden noch 10 ccm konzentrierte Essigsäure hinzugefügt und das Ganze wurde mit Wasser auf 40 ccm verdünnt, ehe es mit einem Strom $N\text{-}D_{40}$ = 0,18 Ampère und 3 Volt elektrolysiert wurde. Die Temperatur der Flüssigkeit während der Zersetzung war 70° C. Das Uran war in 6 Stunden vollständig ausgefällt. Das Filtrat oder die vom Niederschlag abgegossene Lösung zeigte nach dem Eindampfen und der Untersuchung des Rückstandes auf Uran keine Spur des letzteren.

Resultate:

$U_3\ O_8$ berechnet in gr:	$U_3\ O_8$ gefunden in gr:
0,1185	0,1187
0,1185	0,1184
0,1185	0,1182

II. Kadmium.

Diejenigen, welche sich für Elektrolyse interessieren, werden sich wohl erinnern, dass die Schreiber dieses zu verschiedenen Zeiten Methoden und Bedingungen nicht nur zur elektrolytischen Bestimmung dieses Metalls, sondern auch zu seiner Trennung von seinen häufiger vorkommenden Begleitern vorgeschlagen haben. Wir haben selbst so oft diese Trennungen ausgeführt, dass wir zu glauben geneigt sind, andere Chemiker müssten mit demselben Erfolge arbeiten. Das scheint aber doch nicht der Fall gewesen zu sein, denn wir fühlten uns veranlasst, sehr sorgfältig dargestellte ausführliche Bedingungen zur Erlangung eines vollständigen Niederschlags von Kadmium aus essigsauren und salpetersauren Lösungen zu veröffentlichen, um nochmals unsere früheren Angaben zu bekräftigen. Heidenreich*) bemerkt, dass die Ausfällung von Kadmium aus Lösungen, welche Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthielten, Resultate lieferte, welche »ebenfalls nicht quantitativ« wären; »die letzten Reste von Kadmium sind nicht zu entfernen, selbst wenn der Strom bis 1 Ampère verstärkt wird«. Wir bedauern aufrichtig, dass dieser Chemiker bei seinen Bemühungen, unsere Arbeit zu wiederholen, so wenig Erfolg gehabt hat, aber wir geben auch jetzt wieder, wie bei der vorigen Verschiedenheit der Ergebnisse, einen neuen, experimentellen Beweis, welcher zeigt, dass unsere Originalmitteilung unzweifelhaft richtig war.

Zu 10 ccm Kadmiumsulfatlösung, welche 0,1656 gr metallisches Kadmium enthält, wurde ein Ueberschuss von Dinatriumphosphat (1,0358 sp. gr) und $1^1/_2$ ccm Phosphorsäure (1,347 sp. gr) hinzugefügt. Die Mischung wurde dann bis auf 100 ccm verdünnt, bis 50° C. erhitzt und mit einem Strom $N.\ D_{100}$ = 0,06 A. und 3 Volt elektrolysiert. Die Ausfällung war in sieben Stunden beendet. Die Niederschläge des Metalls waren glänzend und zusammenhängend. Sie zeigten nicht die leiseste Spur von Schwammigkeit. Nach vier Stunden war der Strom auf $N.\ D_{100}$ = 0,35 A. und 7 Volt angewachsen. Die saure Flüssigkeit wurde abgehoben, ohne dass der Strom unterbrochen wurde. Die Entfernung der Pole betrug während der ganzen Dauer der Ausfällung gleichmässig 31,75 mm = $1^1/_4$ Zoll (engl.). Das Kadmium wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und

*) Ber. d. d. chem. Ges. 29. 1587.

*) Ber. d. d. chem. Ges. 29. 1585.

dann sorgfaltig getrocknet. Die Filtrate wurden untersucht, zeigten aber keine Spur von ungefälltem Metall. Es ist dies ein strikter Widerspruch zu Heidenreichs Angaben, dass »die letzten Reste von Kadmium nicht zu entfernen sind«.

Resultate:

	Kadmium berechnet in gr:	Kadmium gefunden in gr:
I. . .	0,1656	0,1654
	0,1656	0,1658
	0,1656	0,1657

EINIGES ÜBER ELEKTROLYTISCHE REINIGUNG VON ZINN UND DESSEN GEWINNUNG AUS DEN ERZEN.

Von *Sherard Cowper-Coles.*

In jüngster Zeit wurden zur Affinierung von Zinn elektrolytische Methoden angewendet, und zwar zunächst ein Verfahren von Claus, bei welchem eine Sulfide enthaltende alkalische Zinn-Lösung unter Benützung von Anoden, die aus dem rohen, zu reinigenden Zinn bestehen, elektrolysiert wird.

Die vorteilhafteste Zusammensetzung der Lösung ist ein Teil Natriumstannat und zwei Teile Wasser. Die besten Resultate wurden erhalten mit Natriumsulfostannat $Sn\,Na_2\,S_3$ in einer Lösung vom spezifischen Gewichte 1,070 bei ungefär 90° C. und einer Stromdichte von ca. 10 Ampères auf den Quadratfuss Anodenoberfläche. Die metallischen Verunreinigungen, ausgenommen Antimon und Arsen, die in den Anoden enthalten sind, sind teils unlöslich, teils werden sie als Sulfide gefällt. Enthält der Zinnniederschlag Antimon oder Arsen, so schaltet man ihn als Anode in einer Lösung von Natriumthiosulfat in verdünnter Salzsäure, wobei Arsen und Antimon als Sulfide gefällt werden. Claus verwendet auch eine Schwefelnatriumlösung vom spez. Gew. 1,065. Gold, Silber, Zink, Blei, Kupfer, Antimon, Eisen etc. bleiben im Anodenschlamm, teils als Sulfide, teils als Metall. In manchen Fällen empfiehlt es sich nach dem Erfinder Aetznatron oder Aetzkali zu verwenden. Die Sulfostannatlösung kann auch auf folgende Art bereitet werden: Entweder schmilzt man das unreine Metall mit der entsprechenden Menge Schwefel und Soda, oder Natriumsulfat und Kohle und löst die Schmelze in Wasser, oder man kocht das Rohmetall oder anderes zinnhältiges Material in einer Schwefelnatiumlösung und führt einen Teil oder das ganze Schwefelnatrium in der Lösung durch Zusatz von schwefelsaurem Ammon in Schwefelammonium über. Das Zinn wird hierauf elektrolytisch ausgeschieden, und etwa in den Zinnanoden vorhandenes Kupfer, Wismut, Zink etc. findet sich im Anodenschlamm.

Für die Behandlung von Zinnerzen wird dasselbe Verfahren verwendet. Von Zeit zu Zeit sind Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Zinn direkt aus den Erzen zu verzeichnen; dieselben waren jedoch nicht sehr erfolgreich in Anbetracht der Schwierigkeit ein passendes Lösungsmittel fur das Zinnoxyd zu finden. Burghardt schlägt folgenden Weg vor: Man mischt das fein gemahlene Zinnerz mit 3—7 Gewichtsprozenten Kohle oder Holzkohle und trägt diese Mischung in die doppelte Gewichtsmenge geschmolzenen Aetzkalis ein. Man rührt gut um, bis das Erz gelöst ist, und eine Verbindung mit dem Alkali gebildet ist. Hierbei entweicht hauptsächlich Kohlenoxyd und Kohlensäure. Man steigert die Temperatur bis sich das Kohlenoxyd entzündet. Bei diesem Prozess wird zuerst das Zinnoxyd zu Metall reduziert und dies letztere in dem geschmolzenen Aetznatron zu Natriumstannat gelöst. Man lässt abkühlen, löst die Schmelze in Wasser und elektrolysiert die Lösung. Vortmann und Spitzer schlagen vor, das fein gepulverte Erz mit der zwei- bis dreifachen Menge einer Mischung von einem Aequivalent Schwefel und zwei Aequivalenten Silber zu schmelzen. Der Prozess ist bei Luftabschluss durchzuführen und ergiebt ein Tristannat. Man löst, lässt absetzen, fügt Ammoniak und schwefelsaures Ammon hinzu und elek-

trolysiert die klare Flüssigkeit mit Bleianoden. Classen wendet ein ähnliches Verfahren an.

Eine Schwierigkeit bei der elektrolytischen Abscheidung von Zinn besteht darin, dass das Zinn das Bestreben hat, sich nicht in zusammenhängenden Massen, sondern in Form verästelter Gebilde auszuscheiden.

Einige Anwendung hat das Verfahren von Roseleur gefunden. Hierbei besteht das Bad aus 5000 Teilen destillirten Wassers, 50 Teilen Natriumpyrophosphat und 6 Teilen Zinnchlorür. Die Lösung wird bereitet, indem man das Pyrophosphat mit dem Wasser in einen mit Zinn ausgeschlagenen Holztrog bringt, in welchen das Zinnchlorür in einem Kupfersieb eingehängt ist. Die Zinnauskleidung dient als Anode. Zuerst trübt sich die Flüssigkeit, wird aber allmählich klar. Trotz der grossen Anodenoberfläche vermögen die Zinnanoden den Gehalt der Lösung nicht konstant zu erhalten; man muss daher von Zeit zu Zeit kleine Mengen pyrophosphorsaures Zinnsalz eintragen.

Auch eine Lösung von Zinndioxyd in Aetznatron wurde mitunter verwendet.

Maitresse giebt an, man könne einen ganz zusammenhangenden Zinnniederschlag auf elektrolytischem Wege erhalten, wenn die Kathode bis am Schmelzpunkt von Zinn erhitzt werde.

Man muss stets mit massigem Strome bei 3 bis 5 Volts arbeiten. Die Niederschläge haben ein mattes Aussehen wie Silber aus Silbercyanidlösungen; das abgeschiedene Zinn kann aber durch Reiben und Polieren mit Kalk noch zum Glänzen gebracht werden.

DIE FORTSCHRITTE DER ELEKTROCHEMIE UND ELEKTROMETALLURGIE WÄHREND DER LETZTEN 25 JAHRE.

Wir sind heutzutage so sehr daran gewöhnt, von Wundern der Elektrizitat zu hören, dass wir bei jeder neu eintretenden Erscheinung auf diesem Gebiete zuerst immer gleich an die praktische Verwertung derselben denken und es ganz natürlich finden, daraus Vorteil und Nutzen zu ziehen. Welche Fortschritte haben wir nicht in der Elektrochemie und ihren Anwendungen gemacht. Der folgende Auszug aus einem Bericht über die Pariser Universalausstellung im Jahre 1878 wird uns ein Bild der damaligen Entwicklungsstufe geben. Wir entnehmen denselben ebenso wie die nachstehenden auszugsweisen Ausführungen einer Abhandlung in »Electrical World«, deren thatsachlicher Inhalt unseren Lesern zwar schon bekannt sein dürfte und mit deren Folgerungen wir nicht immer einverstanden sind, die aber einen höchst interessanten Rückblick auf vergangene Jahrzehnte gewährt, weshalb wir einiges daraus wiedergeben.

»Elektrometallurgische Prozesse bringen äusserst zahlreiche und mannigfaltige Produkte hervor. Die meisten Prozesse für die Abscheidung von Metallen sind dieselben wie im Jahre 1867. Nur einige wenige Batterien sind erfunden worden, die bei der Erzeugung der elektrischen Flüssigkeit eine Ersparnis zu verzeichnen haben. Die Verbesserungen haben sich meistens nur auf die Herstellung und Anordnung der Apparate erstreckt.«

Erwähnenswert ist, dass schon einige Jahre vorher Fedorovsky, der Leiter der galvanoplastischen Abteilung, welche von dem russischen Marineministerium in Kronstadt eingerichtet wurde, Elmore zuvorgekommen ist, indem er auf galvanischem Wege gerade nahtlose Röhren und Röhren mit einfachen und doppelten Biegungen ebenfalls ohne Naht herstellte.

In der elektrischen Ausstellung im Jahre 1881 war die Elektrochemie nur vertreten durch Artikel, die mit Kupfer, Silber, Nickel, Zink, Eisen, Blei, Zinn, Kobalt u. s. w. überzogen waren, und durch einige Ätzmittel, die auch durch den elektrischen Strom hergestellt wurden; aber das war schon ein Schritt vorwärts, denn die ausgestellten Gegenstande wurden zum grössten Teil mit Hilfe von Gramme-, Siemens-, de Meritens und anderen Dynamos fabriziert. Schon eigenartiger waren die elektrolytischen Produkte der deutschen Affinerie Aktiengesellschaft als z. B. Gold, Kupfer und Silber in chemisch reinem Zustande, überzogene Platten und gezogene Drähte ohne Nähte und Absätze. Grosse Bewunderung erntete damals

eine Fabrik, welche mit 6 Gramme-Maschinen jährlich 550 Tonnen Kupfer niederschlug. Wie weit sind wir nun seit dieser Zeit gekommen, jetzt, wo in Amerika jährlich 40000 Tonnen Kupfer elektrolytisch gewonnen werden.

Während man früher nur versucht hat, zu vergolden oder Kupfer und Silber zu gewinnen, so giebt es heutzutage fast kein Metall, welches elektrolytisch nicht niedergeschlagen werden könnte. Die Galvanoplastik bringt Musterwerke von Goldarbeiten hervor, wie sie die geschicktesten Künstler des Mittelalters oder der Renaissance niemals zu stande gebracht haben. Auch die Anwendungen der Elektrolyse in der Industrie sind nicht weniger häufig als die in der Kunst. Die Elektrolyse eignet sich ebenso gut für Bildhauer- und Graveurarbeiten und zum Überziehen grosser Oberflächen mit Metall, als wie zur Herstellung kleinerer Gegenstände, und sie ist im stande, Metallschichten fast von jeder gewünschten Stärke hervorzubringen. Wie viele schöne und herrliche Bilder nehmen wir nicht in den heutigen Büchern und Zeitschriften wahr. Im Verlauf weniger Stunden kann jede Zeichnung, jede Photographie von dem elektrischen Strom auf Metall fixiert und mit der Presse wiedergegeben werden. Die feinsten Linien und peinlichst ausgeführten Generalstabskarten werden mit dem elektrischen Stereotypendrucke erhalten, welcher in kurzer Zeit Hunderte und Tausende von Abdrücken liefert. Den wenigsten ist es bekannt, welch gute Dienste die elektrolytische Abscheidung bis jetzt schon geleistet und in welchem Masse sie zur Verbreitung der Kunst, Wissenschaft und Litteratur beigetragen hat.

Die Ausscheidung des Zinks aus seinen Erzen ist von zahlreichen unermüdlichen Forschern erstrebt worden. Einige der von ihnen angegebenen Prozesse finden sich in Büchern beschrieben, aber sie sind entweder Jahre lang hindurch vernachlässigt worden, oder aber sie haben sich zu Handelszwecken nicht bewährt. Die silberhaltigen Blenden von Broken Hill in Australien werden gegenwärtig (aus ihren Lösungen) nach zwei Methoden elektrolytisch behandelt, eine derselben gehört der »Ashcroft Company« und die andere der Firma »Siemens & Halske«. Der letzteren ist es, wie es scheint gelungen, auf sehr billige Weise einen glänzenden Niederschlag von Zink in sehr reinem Zustand zu erhalten. In Broken Hill sind elektrometallurgische Anlagen in grossem Stile ausgeführt und die Ausbeute an Metall beläuft sich auf mehrere tausend Tonnen vierteljährlich.

In Deutschland und auch in anderen Ländern giebt es mehrere Fabriken für elektrische Zinkabscheidung. In England wird das Zink nach dem Cowper Coles-Prozess auf den Rümpfen der Schiffe und Torpedoboote, auf den Ankern, Nieten, Bolzen, Ketten, Kabeln und Röhren niedergeschlagen, und die Feinheit und Festigkeit des Überzugs im Verein mit der Schnelligkeit, mit welcher der Prozess vor sich geht und seiner Billigkeit lassen nichts zu wünschen übrig.

Welches Metall, mit Ausnahme des Bleies gäbe es noch heutzutage, das nicht abgeschieden werden könnte? Doch auch metallisches Blei ist nach Tommasi's Methode schon hergestellt worden und zwar hinsichtlich der Qualität als auch der Quantität in jeder gewünschten Weise.

Diese elektrometallurgischen Anwendungen erinnern uns daran, was Becquerel in der Vorrede zu seinen »Elementen der Elektrochemie« schon vor mehr als 50 Jahren bezüglich der elektrochemischen Kräfte ausgesprochen hat, mit deren Hilfe Metalle aus ihren Erzen ausgezogen werden können.

»Angesichts solcher Thatsachen, deren Wichtigkeit wir von Tag zu Tag mehr schätzen lernen, ist es leicht, alles das zu verwirklichen, was die Zukunft zur Nutzbarmachung einer solchen Kraft aufbewahrt hält, deren Wirkung, man möchte fast sagen, unendlich ist. Überall, wo sich Materie befindet, existiert diese Kraft, gefesselt zwar und unerkannt, aber sie kann eines schönen Tages vielleicht zur unumschränkten Herrschaft gelangen. Diese Zeit liegt in Wirklichkeit noch sehr weit weg. Aber wir wollen uns von dem heutigen Tage an an das Werk machen, unsern Urenkeln die Wege und Mittel zum Ausziehen der Metalle aus den Erzen vorzubereiten.«

Der uns zur Verfügung stehende Raum selbst für einen kurzen Überblick über die Entwickelung der Elektrochemie, und ihrer Anwendungen ist so klein, dass wir um Entschuldigung bitten, wenn wir nur kurze Skizzen geben können und uns auf die hauptsächlichsten und wichtigsten Fragen beschränken müssen. Hätte vor wenigen Jahren jemand einem jungen Manne geraten, die Galvanoplastik sich zum Beruf zu erwählen, so würde man ihn für etwas excentrisch oder nicht ganz richtig im Kopfe gehalten haben. Dieser Beruf schien damals keine grosse Zukunft zu versprechen denn ausser einer galvanischen metallischen Abscheidung bestand zu jener Zeit noch keine elektrochemische Industrie. Sogar jetzt noch ist sie von allen

Zweigen der Elektrizität die am wenigsten überfüllte, sondern im Gegenteil vielleicht ein Gebiet, in welchem ein junger Mann die beste Gelegenheit hat, sich eine gute Stellung zu sichern. Er wird jedoch nicht viel Fortschritte machen, wenn er als Elektriker zwar etwas leistet, aber ein unbedeutender Chemiker ist. Dagegen wird ein guter Chemiker, auch wenn er nicht allzu grosse Kenntnisse in der Elektrizitätslehre besitzt, immer in einer vorteilhafteren Lage sein. Die Elektrolyse und die Elektrometallurgie sind heutzutage Berufszweige für sich; besondere Dynamomaschinen werden jetzt für diese Zwecke konstruiert, Anlagen mit zahlreichen Behältern oft von ungeheuren Dimensionen eingerichtet, Kohlenelektroden, poröse Scheidewände fabrikmässig hergestellt. Man findet aber gegenwärtig nicht nur Elektrotechniker und Elektrometallurgen, sondern auch Ingenieure, welche sich nur auf elektrolytische Untersuchungen beschränken, Sachverständige, welche sich einen besonderen Beruf daraus machen, neue Methoden aufzusuchen und Ratschläge zu erteilen, wie dieselben anzuwenden sind. Wer hätte das alles vor zehn Jahren vorausgesehen? Die Werke über Elektrolyse sind sehr zahlreich, aber wenig bekannt. Seit Anfang dieses Jahrhunderts haben sich die berühmtesten Gelehrten mit Untersuchungen und Experimenten auf diesem Gebiete befasst. Es wäre ein grossartiges Unternehmen, wollte man alle die Werke, Broschüren und Flugschriften, die in den wissenschaftlichen Zeitschriften und periodischen Veröffentlichungen der Bibliotheken zerstreut sind, sammeln und von neuem drucken.

Vor 10 Jahren bestand mit Ausnahme einiger weniger Werke über Elektrochemie und Metallurgie noch keine Litteratur auf diesem Gebiet. Jetzt aber können wir sagen, dass vom theoretischen wie praktischen Standpunkte aus alle elektrolytischen Probleme durchstudiert, erläutert und erklärt worden sind. Gelehrte haben die Prinzipien, Gesetze und Anwendungen der Elektrochemie beschrieben und gelehrt, und wir besitzen heute viele Abhandlungen über diese neue Wissenschaft und ihre Anwendungen in der Industrie.

Hunderte von Untersuchungen können heute aufgezählt werden, welche über besondere Fragen in der Elektrolyse organischer, oder anorganischer Verbindungen in Laboratorien angestellt worden sind. Alle diese würden zusammengefasst und geordnet eine grosse Sammlung — eine glänzende Denkschrift — abgeben, die uns an die ersten Anfänge und an die schnelle industrielle Entwicklung eines Zweiges der Wissenschaft erinnern würde, dem man vor einem Vierteljahrhundert noch kaum eine solche Industrie zugetraut hätte, eine Industrie, die damals mit Ausnahme einiger Werkstätten zum elektrischen Vergolden, Plattieren und Verkupfern, nur in den theoretischen Betrachtungen der Gelehrten zu finden war. Nur diejenigen, welche aufmerksam die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrolyse verfolgt haben, können einen Begriff haben von der Grösse der Anstrengungen, der unermüdlichen Energie und der unverdrossenen Ausdauer bei den Untersuchungen, welche diese Kunst und Industrie geschaffen haben. Wieviele glänzende Aussichten schienen sich nicht zu eröffnen, wie viele Luftschlösser sind nicht gebaut worden! Und nachher war alle Mühe und Arbeit umsonst. Häufig waren Misserfolge die Veranlassung zu grausamen Enttäuschungen. Greifen wir z. B. die elektrolysische Produktion des Chlors und der kaustischen Soda heraus. Wer zählt die Namen aller derjenigen, welche sich seit 1872 an die Lösung dieser Aufgabe machten, die den meisten ein Hirngespinst erschien und die nur wenige für möglich hielten. Jahre ununterbrochener Arbeit sind von diesen geopfert worden, Gedanken sind in ihrem Gehirn hin und her gewälzt worden. Sie haben verschiedene Kombinationen von Apparaten und Hilfsmitteln aller Art ausgedacht, und schliesslich stiessen sie auf eine Schwierigkeit, die sie nicht überwinden konnten. Zweifellos sind es die Mängel ihrer Methoden gewesen, welche andere veranlasst haben, neue Wege einzuschlagen. Heute giebt es allerorten Werke, in denen Chlor und Soda hergestellt wird und manche Prozesse sind thatsächlich in grossem Massstabe ausgeführt und arbeiten mit vollkommenem Erfolg. Wir verweisen nur auf das Castner-Kellner-Werk mit 1000 P.S., Eine zweite Anlage mit 1000 P. S. und eine mit 2000 P. S. werden noch gebaut, so dass zusammen 4000 P. S. thätig sind. Das ganze Werk ist jetzt betriebsfertig. Drei andere grosse Werke werden binnen kurzem in Betrieb gesetzt werden und das kolossal grosse Werk der American Mathieson Co. am Niagara Fall hat im November vorigen Jahres mit der Herstellung von Bleichmitteln und Alkalien begonnen.

Diese Zahlen sind ein beredtes Zeugnis für den Aufschwung, den die Elektrochemie genommen hat, und die grossen Erfolge können für diejenigen, welche auf diesem Gebiete thätig sind, nur eine Ermutigung zu neuen Erfindungen sein.

Es ist kaum notwendig, darauf hinzuweisen, in welch grossem Masse Chlorat aus Potasche jetzt in der Schweiz, in Amerika und in andern Ländern mittels der Elektrolyse gewonnen wird. Wir erinnern unsere verehrten Leser nur an den Kongress der »Society of Chemical Industry« bei welchem die Hohenpriester der Chemie die ketzerische Elektrolyse verdammten und exkommunizierten. Einer von diesen, ein Mann von bedeutenden Fähigkeiten, erzählte, nachdem er die Gewinnung des Chlors und der kaustischen Soda durch Zersetzung von Natriumchlorid mittels des elektrischen Stromes als unausführbar hingestellt hatte, mit einer gewissen Ironie, wie er jemanden gekannt habe, der auf billige Weise grosse Stangen von Chlorat aus Potasche herstellen wollte. Das belustigte seine Zuhörer sehr, und jedermann verliess die Versammlung mit der Ueberzeugung, dass die elektrolytische Herstellung des Chlorats aus Potasche niemals auf irgendwelchen Erfolg würde rechnen können. — In der Wissenschaft und Industrie ist es weit gefährlicher, den Propheten zu spielen wie in politischen Angelegenheiten.

Lange Zeit hindurch hat die Elektrochemie Mühe gehabt, sich ihr Bürgerrecht auf dem Gebiete der Elektrizität zu sichern. Jetzt aber hat sie schon festen Fuss gefasst, und in vielen Fällen sogar ist der elektrische Strom als Ersatz für chemische Methoden benutzt worden. Die Elektrochemie hat eine Entwickelung durchgemacht, die eine Anzahl von fruchtbaren und nützlichen Unwendungen verheisst. Die alten Prozesse sind vereinfacht worden; die jetzigen Produkte sind von viel besserer Qualität und brauchen zu ihrer Herstellung viel weniger Zeit, und, was mit das wichtigste ist, die hygienischen Bedingungen für die Arbeiter sind in der letzten Zeit bedeutend verbessert worden.

Es würde uns zu weit führen, alle die Beispiele aufzuführen, bei welchen die elektrolytische Zelle sowohl oxydierend als auch reduzierend benutzt worden ist. Die Elektrochemie setzt uns in stand, Farben, künstliche Parfums, Jodoform, Chloroform, Ferrocyanide, Permanganate, Bichromate, Jod, Brom u. s. w. herzustellen; aber zweifellos finden die zahlreichsten Anwendungen der Elektrolyse in den Laboratorien statt, wo an verhältnismässig kleinen Mengen eine Reihe von Versuchen angestellt wird, bis die Möglichkeit, dasselbe Produkt im Grossen mit der gewünschten Reinheit, Schnelligkeit und Billigkeit herzustellen, als absolut sicher erscheint.

Trotz alledem giebt es noch Unglaubige, hartnäckige Zweifler genug, welche nicht zugeben wollen, dass die Elektrizität ihre Herrschaft auf dem Gebiete der Chemie begonnen hat, oder dass ein Zusammenwirken beider möglich wäre. Ein Grossindustieller und bedeutender Chemiker schloss im vergangenen Jahr seine vor einer bekannten wissenschaftlichen Gesellschaft gehaltene Ansprache mit den folgenden denkwürdigen Worten, welche einen Beweis dafür liessen, wie sehr ein Vorurteil sich in gewissen Köpfen einnisten kann: »Ich glaube nicht dass die chemische Industrie in Zukunft von diesem Zweige der Elektrizität wird verdrängt werden und übergehe daher den Teil A unter dem Titel »»Angewandte Elektrizität««. Ich glaube nicht dass der bequemste Weg, chemische Verwandlungen zu erhalten schliesslich darin bestehen sollte, dass man die Wärme und die chemische Affinität in Elektrizität umformt und mit Hilfe dieses gewaltigen Mediums chemische Verbindungen zersetzt und ihre Bestandteile dann wieder zu der gewünschten Form vereinigt«.

Viele andere Möglichkeiten und Wahrheiten sind geleugnet worden, aber trotzdem man der Elektrochemie die errungenen Erfolge hat absprechen wollen, hat sie doch ihre Probe bestanden und sich einen festen Grund und Boden gesichert, von welchem nichts sie verdrängen kann, und die vollendeten Thatsachen werden ohne weiteres jene Versicherungen der übel beratenen Anhänger der Vergangenheit, die ihre Augen dem Lichte der Zukunft verschliessen, Lügen strafen.

Vor einigen Jahren zeigte sich ein grosses Interesse für das sogenannte elektrolytische Bleichen, das aber in Wirklichkeit nur in der Gewinnung bleichender Hypochloride und Hypobromide mit Hülfe des elektrischen Stromes bestand. Wir haben seitdem Fortschritte gemacht, und erkannt, dass es unvorteilhaft ist, nur einen Bestandteil der Chloride in Lösungen zu verwenden, wenn es möglich ist, das Chlor und die kaustische Soda gesondert zu gewinnen. Es sind Versuche gemacht worden, mit Hulfe elektrolytisch gewonnener Hydrosulfide zu bleichen, und dieses Verfahren scheint beim Bleichen von Wolle, Seide u. s. w., vorteilhafter zu sein. Zugleich mit dem elektrolytischen Bleichverfahren ist die Reinigung der Kloaken mittels elektrolytisch erzeugter Hypochloride verlassen worden, da sie nur in grossen Mengen wirkten. Die Zukunft der Kloaken-Desinfizierung liegt in der Anwendung des Chlors,

und zwar in derselben Weise, in welcher die Sterilisation des Wassers mit Hilfe des Ozons bewirkt wird, welches allein die Mikroorganismen zerstören kann, die das Trinkwasser enthält. Unter den elektrochemischen Problemen nehmen diejenigen der Kloakenreinigung und der Wassersterilisierung in den Städten mit den wichtigsten Rang ein und wer auch immer dazu beigetragen hat, diese Aufgabe zu lösen oder wenigstens zu erleichtern, verdient Ermutigung.

Die Herstellung künstlicher Parfums mit Hilfe des elektrischen Stromes hat während der letzten wenigen Jahre grosse Fortschritte gemacht, aber in diesem Falle ist die Wirkung des Ozons derjenigen der Elektrolyse weit vorzuziehen, da ersteres direkter und in einfacherer und energischerer Weise wirkt als die gewöhnlichen oxydierenden Mittel.

Was die Zuckerraffinerie anbetrifft, so scheint man in dieser Beziehung in England nicht so sehr seine Zuflucht zur Elektrolyse genommen zu haben, aber in einigen anderen Ländern, namentlich in Deutschland, sind Zuckerfabriken eingerichtet worden, welche den Beweis dafür liefern, dass die Ausbeute an Zucker grösser wird und dass bei Anwendung des elektrischen Stromes die Entfärbung, die Reinigung und Krystallisation besser und schneller von statten geht.

Ohne näher auf das Gebiet der Elektro-Therapeutik einzugehen, gestatten wir uns auf die zahlreichen Experimente in der Kataphorese aufmerksam zu machen, die während der letzten Jahre gemacht worden sind und welche zeigen, dass die Elektrolyse die Einführung medizinischer Substanzen durch die Haut des Patienten gestattet und ihre Ausbreitung durch den ganzen Körper veranlasst.

Sollen wir den elektrischen Gerbprozess, über den schon so viel gesprochen worden ist und der noch jetzt Gegenstand so vieler Widersprüche ist, einer ähnlichen Wirkung zuschreiben?

Bis zu Faraday's Zeit glaubte man, nur wässerige Lösungen elektrolytisch zersetzen zu können; er hat bewiesen, dass viele Stoffe, wie Oxyde, Chloride etc., im festen Zustande Nichtleiter, aber im gelösten Zustande gute Leiter der Elektrizität und dann sehr leicht zersetzbar sind. Aber bis zum Jahre 1887 sind nur wenige elektrometallurgische Experimente auf trocknem Wege ausgeführt worden. Erst seit 10 Jahren begannen einige Werke, Aluminium herzustellen und dieses »Metall der Zukunft« wie es gern genannt wurde, dieses »kostbare Metall«, welches früher 150 Pfund und noch mehr pro Kilo einbrachte, kostet heute kaum mehr als 4 shillings. Jedermann weiss, dass es in der Schweiz, Amerika, England und Frankreich Werke giebt, die ihren Kraftbedarf den in der Nähe befindlichen Wasserfällen entnehmen und tonnenweise Aluminium in grossen Schmelztiegeln produzieren, die von ausserordentlich starken, elektrischen Strömen geheizt werden. Was würden Bunsen und Sainte Claire-Deville sagen, wenn sie die ungeheuren Massen von Aluminium, die auf diesem Wege gewonnen werden, sehen könnten, sie, die zuerst Aluminium herstellten, indem sie eine geschmolzene Mischung von Aluminiumchlorid und Natrium in einem kleinen Schmelztiegel der Elektrolyse unterwarfen, zu welcher zwei voltaische Batterien den Strom lieferten.

Hiermit kommen wir auf die Elektrolyse der geschmolzenen Salze bei der Herstellung sowohl der Alkalimetalle oder der Erdalkalimetalle, des Chlors und der kaustischen Soda als auch des Phosphors und anderer Substanzen. Es fragt sich nur, wie diese Elektrolyse auf trockenem Wege oder in Schmelztiegeln am einfachsten zu bewerkstelligen ist, welcher wir die Reduktion der Oxyde, die Herstellung des Karborundums und der Karbide, von welchen uns das Calciumcarbid mit Acetylen versorgt, verdanken. Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Elektrolyse auf trockenem Wege, früher bekannt war als die auf nassem Wege, aber sie hatte noch viele Hindernisse zu überwinden, ehe sie eine Industrie bilden konnte. Sie bietet aber so viel Vorteile, dass sie, wenn die Schwierigkeiten werden überwunden sein, sicher einen Umschwung in der Elektrometallurgie herbeiführen wird.

Die Herstellung der Amalgame ist eine andere, sehr interessante Frage, die eine grosse Aufmerksamkeit verdient, besonders wegen der Trennung der seltenen und edeln Metalle.

Die Verwirklichung berechtigter Hoffnungen und nicht Ueberraschungen warten unserer in Zukunft in Hülle und Fülle. Die Niagarafälle und die zahllosen anderen, in der weiten Welt verstreuten Wasserfälle werden reich sein an elektrochemischen Fabriken, welche auf trocknem wie auf nassem Wege arbeiten werden, und die Zeit liegt vielleicht auch nicht zu weit entfernt, in welcher die Meereswogen zur Erzeugung des elektrischen Stromes werden herangezogen werden.

Es wäre noch vieles andere zu berichten, aber als besonders wichtig wollen wir nur auf die elektrolytische Gewinnung des Sauerstoffs und Wasserstoffs hinweisen. Die Darstellung des Ozons durch Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen ist verlassen worden; aber unter Zuhilfenahme der Wechselströme und der Transformatoren ist es jetzt möglich, dasselbe im grossen in einem ununterbrochenen Prozesse zu gewinnen. Welches ist nun die richtige Theorie bezw. der Bildung des Ozons? Welches sie auch sei, uns kommt es nicht zu, über seine Anwendung zu sprechen, und es wird genügen, wenn wir darauf aufmerksam machen, dass vor 25 Jahren nur sehr kleine Apparate zur Herstellung des Ozons existierten, deren Ergebnisse belanglos waren, wohingegen es jetzt möglich ist, in kurzer Zeit Anlagen von 100 P. S. aufzubauen, welche im stande sind, 240 kg Ozon in 24 Stunden herzustellen zum Preise von 40 Pfund pro Tonne.

In diesem kurzen Ueberblick sind wir gezwungen gewesen, die Entwickelung in der Elektrometallurgie nur sehr oberflächlich anzudeuten, indem wir unsere Leser ihren eigenen Gedanken und Mutmassungen über die thatsächlichen Fortschritte auf diesem Gebiete überlassen mussten. Es war nicht möglich, in Einzelheiten einzugehen, ebensowenig wie alle Namen von Bedeutung zu erwähnen, ja wir haben nicht einmal ein Verzeichnis alles dessen geben können, was in das Gebiet der Elektrochemie schlägt. Beim Durchlesen dieser Zeilen wird der Leser manches vermissen; Namen und Dinge werden ihm einfallen, welche wir hier aus Mangel an Raum unerwähnt lassen mussten, aber er wird von einem höheren Standpunkt aus und mit mehr Übersicht das weite Feld einer 25 jährigen Thätigkeit überblicken können. Er wird viel leichter das Panorama all' der Veränderungen übersehen können, welche Kunst, Wissenschaft, Chemie, Metallurgie und viele andere Industriezweige durch die Anwendung der Elektrolyse erfahren haben, jener Kraft, deren Wirkungsgesetze wir Faraday verdanken und welche so viele Jahre hindurch als unbrauchbar angesehen und erst in neuerer Zeit so gewürdigt worden ist, wie sie es verdient.

Die Goldindustrie ist jetzt schon der Elektrolyse fur ihre Entwickelung verpflichtet und wird es in späterer Zeit noch mehr werden. Vor mehr als einem Vierteljahrhundert ist die Elektrizität zum Abscheiden des Goldes aus seinen Erzen herangezogen worden. Unzählige elektrolytische Prozesse mit und ohne Anwendung von Quecksilber sind angegeben worden. Sie sind aber nacheinander fast alle verschwunden oder sie haben sich wenigstens im grossen zu industriellen Zwecken nicht für geeignet erwiesen, wie diejenigen in Transvaal.

Das Versilbern und Vergolden wird mit Hilfe des Cyanids in der elektrolytischen Zelle vorgenommen. Die elektrolytische Abscheidung des Goldes, wie sie in Transvaal ausgeführt und sehr bald auch in den Vereinigten Staaten, Mexiko, den australischen Kolonien und in Britisch Columbia vorgenommen werden wird, geschieht mit Hilfe des Natriumcyanids in einer wässerigen Lösung, einer Auflösung von Gold aus seinen Erzen.

Vor 25 Jahren wurde das Gold aus seinen Erzen in kleinen Mengen durch den Amalgamationsprozess gewonnen, denn damals konnte die Elektrizität noch nirgends ihre Anwendung finden. Jetzt aber werden in Bottichen von 100 bis 300 Tonnen, der Schlamm aber in solchen von 1000 Tonnen behandelt. Daraus wird der geneigte Leser wohl ersehen können, dass ungeheure Mengen von Goldcyanidlösungen täglich elektrolytisch behandelt werden, welche arm an Gold und an Cyanid sind. Um einen Begriff davon zu geben, wie gross diese elektrolytischen Werke in den Bergwerksgegenden sind, wollen wir von einem derselben die Gesamtoberfläche der Anoden angeben. Dieselbe beträgt 60 000 Quadratfuss.

Nur diejenigen, welche ihre ganze Aufmerksamkeit dem Studium der Gesetze der Metallabscheidung mittels des elektrischen Stromes gewidmet haben, können sich einen Begriff von den Schwierigkeiten und von den Vorteilen machen, die in der elektrolytischen Behandlung einer Lösung liegen, von welcher 1000 stündlich im Umlauf sind, und welche bei ihrem Eintritt in den ersten Trog nur wenige Gramm Gold und beim Verlassen des letzten Troges nur wenige Körner davon enthält. Und wir müssen diese grossartige Anwendung der Elektrolyse, welche ganz gewiss auch zur Gewinnung anderer Metalle wird benutzt werden, als eine der bemerkenswertesten Thatsachen bezeichnen und vielleicht sogar als den wichtigsten der in den letzten 25 Jahren durch die Elektrolyse errungenen Siege und Triumphe.

REFERATE.

Herstellung von Aetznatron und Chlorkalk auf elektrolytischem Wege. (American Electrician. X 5. 202).

Ein interessantes elektrolytisches Verfahren von Leon Hulin zur Herstellung von Aetznatron und Chlorkalk wird von John B. C. Kershaw im »Electrician« (London) veröffentlicht. Dasselbe ist eine Modefikalion der Vautin'schen Methode, mit welcher man vor einigen Jahren in England, aber ohne Erfolg, Versuche anstellte. Bei letzterer verwendete man eine Kathode aus geschmolzenem Blei, wobei man annahm, dass das frei gewordene Natrium sich mit dem Blei legieren würde und sich auf diese Weise aus dem Elektrolyt, welches aus geschmolzenem Salz bestand, entfernen lasse. Es bildete sich aber auf der Oberfläche der Kathode ein Überzug einer Bleinatriumlegierung, welcher für die weiteren Natrium-Ionen undurchdringlich war. Infolgedessen waren diese gezwungen, an die Oberfläche des Bades zu steigen, wo sie verbrannten. Ausserdem griffen die Bestandteile des geschmolzenen Salzes, Blei und das frei gewordene Natrium die Schmelztiegel an.

Bei Hulin's Verfahren wird ein gewisser Prozentsatz von Bleichlorid im Schmelztiegel dadurch aufrechterhalten, dass man einen Teil des Stromes nach einer Bleianode ablenkt. Die Elektrolyse erzeugt gleichzeitig an der Kathode Blei- und Natrium-Ionen, die beiden Korper bilden sofort eine Legierung und lösen sich leicht in der geschmolzenen Kathode. Durch die Einwirkung von Wasser auf das Metall der Kathode erhält man nach der Elektrolyse eine Lösung von sehr reinem Natron und schwammigem Blei, wobei Wasserstoff frei wird. Die Legierung kann auch in einem Luftstrom erhitzt werden; infolgedessen oxydiert sich sowohl das Blei wie das Natrium, das Aetznatron laugt man aus, und Bleisuperoxyd bleibt zurück. Die Stromdichte in den Zellen kann fast bis auf 1000 Ampère pro Quadratfuss (1 engl. □ Fuss = 0,0929 m²) steigen; die günstigsten Resultate erzielt man aber mit einer Stromdichte von 700 Amp. Dieser Prozess erfordert mehr Energie als die anderen bekannten Verfahren zur Herstellung derselben Quantität Aetznatron und Chlor, die gewonnenen Nebenprodukte sind jedoch sehr wertvoll. In Clavaux (Isère, Frankreich) ist jetzt eine Anlage errichtet worden, bei welcher eine Wasserkraft mit einer Leistung von 5000 PS. ausgenutzt werden soll. Die Turbinen werden mit Gleichstrom-Dynamomaschinen mit einer Leistung von 375 Km. direkt gekuppelt.

Gewinnung von Phosphor im elektrischen Ofen. (»American Electrician« X. 5. 202).

»L'Industrie Electro-Chimique« veröffentlicht drei neue Verfahren für die Gewinnung von Phosphor, bei welchen die elektrische Energie Verwendung findet. Der Prozess von Gin und Leleux besteht darin, dass man ein Gemisch von phosphorsaurem Kalk und Koks in einem geeigneten elektrischen Ofen erhitzt. Die beiden Ingredienzien müssen fein gepulvert und gut gemischt werden, so dass sie ein homogenes Aussehen haben. Sobald das Gemenge unter der Einwirkung der Hitze teigartig geworden ist, sind alle Öffnungen des Ofens, bis auf diejenige, durch welche der Phosphordampf entweicht, luftdicht zu verschliessen. Der Phosphor wird dann destilliert und in der üblichen Weise gesammelt.

Beim Bonblique'schen Verfahren wird Phosphoreisen, welches man durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem Kalk mit einem Eisensalz erhalten hat, durch Elektrolyse zersetzt. Die sich entwickelnden Phosphordämpfe werden weggeleitet und aufgefangen.

Der Prozess von Collardeau besteht darin, dass man ein Gemisch von Calciumcarbid und Phosphorcalcium im elektrischen Ofen behandelt. Bei Verwendung eines Gemisches von 310 Teilen phosphorsaurem Kalk, 260 Teilen gebranntem Kalk und 160 Teilen Koks erhält man nahezu den gesamten Phosphor in Verbindung mit Calcium als Phosphorcalcium. Der sich bildende Phosphorwasserstoff wird durch eine mit Koksstücken gefüllte und zur Rotglut erhitzte Rohre geleitet, infolgedessen der Phosphorwasserstoff in Phosphor und Wasserstoff zersetzt wird.

Modifikationen des Kupferoxid-Elementes. (El. Rev., New-York. 32, 19).

Die letzte Neuerung des bekannten De Lalande'schen Elementes bestand darin, dass man eine Scheibe der Kupferoxydmasse als positive Elektrode, als negative Elektrode Zink und als Elektrolyt eine 30 bis 40 prozentige Kalilösung verwendete. Die Wirkung des Stromes ist folgende: Ist der Stromkreis geschlossen, so wird das Wasser zersetzt; der Sauerstoff sammelt sich an der Zinkelektrode, das Zink verbindet sich mit dem Kali zu einem leicht löslichen zinksaurem Salz, während der Wasserstoff das Kupferoxyd zu Metall reduziert.

De Lalande hat, ohne die wesentlichen Bestandteile seines Elementes zu verändern, mehrere Verbesserungen in Bezug auf praktische Anordnung und Vereinfachungen, welche die Herstellungskosten herabsetzen, eingeführt. Die Kupferoxyd-Elektrode wird jetzt in zylindrische, aus durchlöchertem Eisenblech gefertigte Büchsen gestellt und ist von poröser Masse mit geringem Widerstand umgeben. Auf diese Weise wird ein Niederschlag von Kupfer auf dem Zink vermieden. Die wesentlicheste Neuerung besteht in der Art und Weise der Auflösung des Kali. Dasselbe wird in Büchsen aus Zinnblech, deren Boden durchlöchert ist, untergebracht und am Rande der mit Wasser gefüllten Gefässe aufgehängt. Das Wasser tritt durch den Boden in die betreffenden Büchsen ein und löst sehr schnell das Kali auf. Das Resultat ist, dass sich eine starke Lösung bildet, welche auf den Boden der Gefässe herabsinkt. Die Flüssigkeit wird dann umgerührt, und das Element ist fertig zum Gebrauch.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Galvanische Batterie. — Victor Jeanty in Paris. D. R. P. 96664.

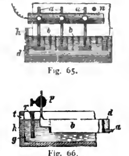


Fig. 65.

Fig. 66.

Die unlöslichen Elektroden *a* stehen in schmalen, undurchlässigen Behältern *d*, welche in ihrem unteren Teil das Depolarisationsmittel enthalten. Parallel zu den Behältern *d* und zwar in gleicher Höhenlage mit diesen oder ein wenig unter derselben liegen die löslichen Elektroden *b*. Das Ganze umgiebt der mit der Erregerflüssigkeit gefüllte Behälter *h*. Letzterer kann mit einem Speisebehälter verbunden sein, welcher das lösliche Depolarisationsmittel enthält und mit den einzelnen Behältern *d* in Verbindung steht. Die aus der Auflösung der Elektroden *b* herrührenden und zu Boden sinkenden Stoffe gelangen unter der Wand *r* hindurch in den Raum *g* und fliessen durch die Oeffnung *t* ab. *p* und *n* sind die Strom-Sammelschienen.

Durch die Anordnung soll eine Mischung der Erreger- und Depolarisationsflüssigkeit vermieden werden, obgleich beide Flüssigkeiten in elektrischer Verbindung bleiben.

Galvanisches Element. — Albrecht Heil in Fränkisch-Crumbach. D. R. P. 96666.

Der Elektrolyt des mit Zink- und Kohlenelektroden versehenen Elements wird aus einer mit Soda versetzten Zinkvitriollösung gebildet, in welcher Sägespähne das Herabsinken des ausgefällten Zinkhydroxyds verhindern. Die Kohle ist mit Bleisuperoxyd umgeben. Das Element besitzt eine hohe Spannung und bewahrt diese bei starkem Strom lange Zeit. Ferner wird es im Ruhezustande nicht durch schädliche lokale Wirkungen beeinflusst.

Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen. — Walter Rathenau und Carl Suter in Bitterfeld. D. R. P. 96672.

Bei Benutzung gewöhnlicher tief in den schmelzflüssigen Elektrolyten eintauchender Kathoden bei der Darstellung der Leichtmetalle hat sich der Uebelstand herausgestellt, dass das an der Kathode zur Ausscheidung gelangende Metall in Gestalt von kleinen Kügelchen in dem Elektrolyten hochsteigt und hierbei von dem in letzterem gelösten Halogen oder Sauerstoff wieder gebunden wird.

Diesem Nachteile wird dadurch abgeholfen, dass die Kathoden nur die Oberfläche des Elektrolyten berühren, nicht aber zugleich auch in ihn eintauchen. Das an der Kathode zur Abscheidung gelangende Leichtmetall befindet sich auf dem Elektrolyten schwimmend unter der Unterfläche der Kathode. Es wird von Zeit zu Zeit mittelst eines Löffels oder dergleichen nach Beiseiteschieben der beweglich aufgehängten Kathode abgeschöpft und in Formen gefüllt.

Blei-Zink-Sammler. — Fritz Dannert in Berlin. D. R. P. 97243.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus einer Lösung von saurem, borsaurem oder selen- oder molybdänoder wolframsaurem Kalium oder Natrium und Zinksulfat, welcher, falls Klärung erforderlich ist, eine möglichst unschädliche Säure, wie Ameisensäure, zugesetzt wird. Bei der Ladung bilden sich festhaftende, häutige Kalium- oder Natrium-Zink-Bor- etc. Verbindungen, welche einen unzeitigen Zinkangriff verhindern.

Gefäss für elektrische Sammler aus mit Celluloidlösung durchtränkten Geweben. E. Marckwald in Berlin. D. R. P. 97283.

Eine Anzahl von fein netzartig durchlöcherten, maschigen oder porösen Geweben, Fasern, Watten, Baumwolle- oder Wollstoffen wird mit einer gefärbten oder ungefärbten Lösung von Celluloid in Aceton, Alkohol-Aether oder einem sonst geeigneten Stoff in passender Weise durchtränkt und in verschiedenen Lagen über einander um eine für diesen Zweck hergestellte Form gewunden und nächstdem an der Aussen- und Innenseite mit einem Ueberzug von Celluloid versehen. Hierdurch werden nahtlose, säurebeständige und elastische Batteriegefässe erhalten.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — William B. Bary, Woldemar Swiatsky und Jacques Wettstein in St. Petersburg. D. R. P. 97454.

Die wirksame Masse besteht aus Bleioxyden, Glycerin und einem Zusatz von Alkohol oder einer alkoholischen Lösung von Aceton. Diese Masse soll langsamer erhärten und sich demzufolge in Formen giessen lassen.

Galvanisches Doppelelement mit Flüssigkeitsvorrath. — Robert Krayn und Carl König in Berlin. D. R. P. 96765. (Zusatz zum Patente 88613).

Der innere Zinkzylinder des durch Patent No. 88613 geschützten Elements ist von dem äusseren isoliert. Hierdurch sind zwei von einander unabhängige Elemente geschaffen, welche sowohl einzeln als auch in Parallelschaltung benutzt werden können.

Tafel zu E. Jahr: Beitrag zur chemischen Wirkung des Magnetismus.

I.

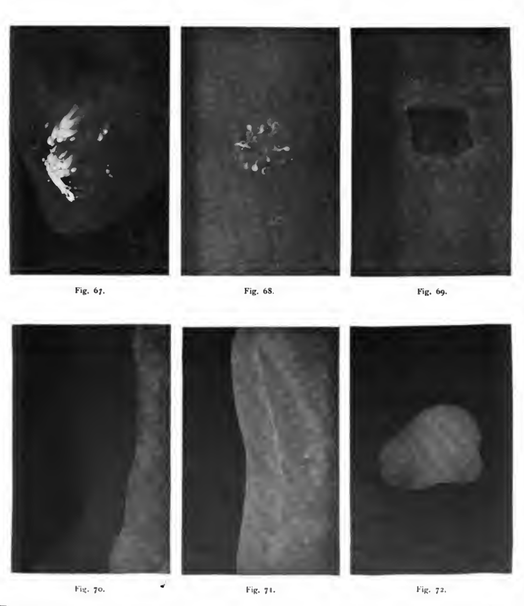


Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69.

Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72.

Tafel zu E. Jahr: Beitrag zur chemischen Wirkung des Magnetismus.

II.

Fig. 73.

Fig. 74.

Fig. 75.

Fig. 76.

Fig. 77.

Fig. 78.

Fig. 79.

Fischers technol. Verlag M. Krayn, Berlin W. 35.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 9. 1. Dezember 1898.

BEITRAG ZUR CHEMISCHEN WIRKUNG DES MAGNETISMUS.

Von *Emil Jahr.*

Mit einer Tafel.

Wie allgemein bekannt ist, wurden viele Versuche angestellt, um eine direkte Beziehung des Magnetismus zur chemischen Verwandtschaft und zur Krystallisationskraft zu finden. So berichtete Arnim [1]) schon 1800, dass der Anker eines hufeisenförmigen Stahlmagnetes beim Befeuchten mit Wasser leichter am Nordpol des Magnetes rostet; Ritter [2]) wollte beobachtet haben, dass Eisenmagnete am Südpol oxydierbarer sind; Cavallo [3]) sah, dass Eisenfeilspäne eine Magnetnadel stärker anziehen zu der Zeit, wenn dieselben von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure chemisch angegriffen werden. Endlich wollte Rendu [4]) gefunden haben, dass in einem U-förmigen Rohre, in dessen Schenkel zwei an die Pole eines hufeisenförmigen Magnetes gehängte Eisendrähte hineinragten, ein Aufguss von Rothkohl sich beiderseits grün färbte, dass dies einträte, selbst wenn die Drähte mit Glasröhren bedeckt werden.

Erman [5]) bewiess, dass die Versuche von Ritter und Arnim unrichtig sind, indem beide Pole eines Magnetes in feuchter Luft ganz gleichmässig rosten, wenn sie sonst nicht ungleich sind; Erdmann [6]) zeigte durch Versuche, dass schon das Eisen als solches, ohne magnetisiert zu sein, die gleichen Wirkungen, wie die von Rendu beobachteten hervorbringt.

Andere negative Resultate erhielt Fossati [7]) und Löb. [8]) In neuerer Zeit wurde von Braham [9]) eine Beobachtung mitgeteilt, wonach die Bilder auf photographischen Platten bei der Entwickelung zwischen den Polen eines Elektromagneten in der Nähe der Pole nebelhaft erscheinen, in einiger Entfernung ein intensiver Fleck auftritt; Liesegang [10]) will beobachtet haben, dass lichtempfindliche Eisensalze bei Bestrahlung sich weniger zersetzen, wenn zugleich Magnetismus auf sie wirkt. — Diese von Braham und Liesegang angeführten Beobachtungen bedürfen nach Wiedemann [11]) noch der Untersuchung.

Als erwiesen ist nach Wiedemann [12]) der Einfluss der Magnetisierung auf das chemische Verhalten des Eisens in verschiedenen Medien durch die Untersuchungen von Andrews und Nichols anzunehmen: Andrews fand, indem er einen mässig stark magnetisierten und einen unmagnetisierten Stahlstab von gleichen Dimensionen und

1) Arnim, Gilb. Ann. 3, 59; 5, 394; 1800; 8, 279, 1801.

2) Ritter, Beitr. 2, 328, 1805.

3) Cavallo, Phil. Transact. 1787 p. 16.

4) Rendu, Ann. de Chim. et de Phys. 38, 196, 1828.

5) Erman, Gilb. Ann. 26, 139, 1807.

6) Erdmann, Schweigg. Journ. 56, 24. 1829.

7) Fassati, Bolletino del Elettricità 1890; Beibl. 14, 1010

8) Löb, Chem. Centralbl. 62, 690, 1891; Beibl. 15, 661.

9) Braham, Rep. Brit. Assoc. 1889, p. 519; Beibl. 16, 304.

10) Liesegang, Photographisches Archiv 1890, S. 168; Beibl. 15, 123. (1–10) nach: Wiedemann, Gustav. Die Lehre von der Elektrizität, 1895. 2. Aufl. Bd. 3.)

11) Wiedemann, Gustav. Die Lehre von der Elektrizität, 1895. 2. Aufl., Bd. 3, S. 1131.

12) Ibidem.

möglichst gleicher Struktur in zwei gleiche Gläser voll gleichen Mengen von Kupferchloridlösung stellte und ihren Gewichtsverlust in gleichen Zeiten bestimmte, dass der magnetisierte Stab etwa 3,05 Prozent im Mittel mehr an Gewicht verlor als der unmagnetisierte. Nichols wies nach, dass magnetisiertes Eisen sich in gewissen Säuren schneller löst als das unmagnetische und die entwickelte Wärme dabei grösser ist.

Durch die nachfolgend kurz beschriebenen Untersuchungen dürfte der Beweis erbracht sein, dass der Magnetismus auf das chemische Verhalten auch anderer Körper als Eisen thatsächlich einwirkt.

Wie bekannt, zersetzen gewisse Strahlen des Lichtes Brom- u. s. w. Verbindungen des Silbers nach der Formel $2 AgBr = Ag_2Br + Br$ etc. Es entsteht also aus dem Silberbromid Silbersubbromid und freies Brom. Aus hier nicht weiter interessierenden Gründen wurde geschlossen, dass, da die Strahlen des Lichts auf diese Stoffe sehr leicht und schnell einzuwirken vermögen, dieselben eine besonders gute Aussicht bieten müssten, eine dem Magnetismus etwa zukommende Einwirkung auf chemische Vorgänge bemerken zu lassen. Es wurden zu den Versuchen die in der Photographie bekannten Bromsilbergelatine-Trockenplatten und zwar verschiedene Marken, hauptsächlich die »Apollo« der Firma Unger & Hoffmann-Dresden, sowie »Errtee lila« der Firma Talbot-Berlin, benutzt. Das Exponieren, Entwickeln und Fixieren der Platten erfolgte ohne Zwischenpausen gleich hintereinander im dunkeln Raume des Abends nach Sonnenuntergang. Die Entwickelung und Fixierung der Platten geschah in der in der Photographie geübten Weise und wurde von dem Berufsphotographen Herrn Rentzsch-Berlin in Gegenwart des Verfassers ausgeführt. Die Entwicklungsflüssigkeit bestand aus: Pyrogallol 2 Tle., schwefligsaures Natron 15 Tle., kohlensaures Kali 6 Tle., Wasser 500 Tle.

Zunächst wurde versucht, ob der permanente Magnet auf die trockene Platte einwirkt. Zur Verwendung gelangten 40 zu einem Bündel zusammengewickelte Stabmagnete von 10 cm Länge und je 1 mm Durchmesser. Die Stäbe waren mit ihren gleichen Polen zusammengelegt und bildeten die Enden derselben zusammen eine ziemlich ebene Fläche. Ein lichtdichter Holzkasten mit zuklappbarem Deckel wurde innen an den Seiten in einer Entfernung von 2 cm vom oberen Rande mit Längsleisten versehen. Durch eine in den Kasten passende 1 cm dicke Ebonitplatte, welche auf den Leisten im Innern desselben ruhte, wurde ein Loch gebohrt, durch welches von unten das Magnetbündel soweit hindurch gesteckt werden konnte, dass das Ende desselben 1 mm über die obere Fläche der Platte hervorragte. Es wurde eine Trockenplatte mit der lichtempfindlichen Schicht auf die von dem Magnetbündel durchbohrte Ebonitplatte gelegt und der Deckel des Kastens geschlossen. Nach 15 Minuten wurde die Platte in der vorangegebenen Flüssigkeit entwickelt und dann fixiert. Die Platte zeigte keine Veränderung, sie war vollständig klar geblieben. Weitere in ähnlicher Weise angestellte Versuche mit trockenen Platten ergaben immer negative Resultate.

In eine Glasschale wurde Entwicklungsflüssigkeit der vorgedachten Zusammensetzung gebracht, da hinein eine Trockenplatte mit der lichtempfindlichen Schicht nach oben gelegt; dann wurde das Magnetbündel mit seinem Nordpole auf die Platte gestellt und 1 Minute belassen. Hierauf wurde das Magnetbündel entfernt, die Platte noch etwa 5 Minuten in der Entwickelungsflüssigkeit belassen, in Wasser gspült und darauf fixiert. Die Platte gab das in der Figur 67 gebrachte Bild.

Obwohl die einzelnen zur Verwendung gekommenen Stabmagnete vorher vollständig blank gemacht worden waren, so wurde es doch nicht für ausgeschlossen angesehen, dass mit denselben, wenn auch ganz geringe Mengen Eisenoxyd in die Entwickelungsflüssigkeit und und somit auf die Platte gekommen seien. Da, wie bekannt, Pyrogallussäure sich mit Eisenoxydulsalzen schwarzbraun färbt, wurde der Versuch wiederholt, nachdem vorher jeder einzelne Stabmagnet durch Eintauchen in flüssiges Wachs mit einer solchen Schicht überzogen worden war.

Das Magnetbündel wurde mit dem Nordpol auf die empfindliche Schicht der in der Entwicklungsflüssigkeit liegenden Trockenplatte gestellt und nach 5 Minuten entfernt; die Platte wurde in derselben Flüssigkeit weitere 5 Minuten belassen, in Wasser gespült und darauf fixiert. Sie ergab das in der Tafel unter Figur 68 wiedergegebene Bild.

Ein weiterer Versuch der in derselben Weise wie der vorbeschriebene angestellt wurde, bei welchem der Nordpol des Magnetbündels aber ausserdem noch so mit Wachspapier umhüllt war, dass eine direkte Berührung desselben mit der Entwicklungsflüssigkeit und der Trockenplatte ausgeschlossen war, ergab das Figur 69.

Mit dem Südpol des Magnetbündels angestellte, wie hier unter 1 bis 4 beschriebene Versuche ergaben gleiche Resultate, wie mit dem Nordpol. —

Bei all den Versuchen, die wie unter 2 bis 4 beschrieben angestellt wurden, zeigte sich, dass ausser den Stellen, wo das Magnetbündel gestanden hatte, die ganze Platte je nach der Dauer der Einwirkung des Magnetes auf die Platte mehr oder weniger stark angegriffen, d. h. mit einem grauen Schleier überzogen war, welcher, wie aus der Figur 67 ersichtlich ist, sich bei ganz kurzer Exponierung (1 Minute) des Magnetes nur über einen Teil der Platte erstreckte.

Um festzustellen, ob der permanente Magnet seinen Magnetismus der ganzen Flüssigkeit mitteilt, in welche man ihn taucht, wurden folgende Untersuchungen angestellt:

In eine 4eckige Glasschale wurde an den sich gegenüberliegenden schmalen Seiten je ein 2 cm breiter Streifen, vorher blank poliertes und in flüssiges Wachs getauchtes chemisch reines Eisenblech mit dem einen Ende soweit in die Schale gebogen, dass dasselbe zwar in die darin geschüttete Entwicklungsflüssigkeit tauchte, aber den Boden der Schale nicht berührte. Hierauf wurde eine Trockenplatte mit der lichtempfindlichen Schicht nach oben in die Schale gelegt so, dass dieselbe nur zumteil von der Entwicklungsflüssigkeit bedeckt war, die Eisenblechstreifen überhaupt nicht berührte und mit dem andern Teile auf dem Rande der Schale liegend frei in die Luft ragte; ausserhalb der Schale wurde der Südpol des Magnetbündels an das eine Ende des aus derselben herausgebogenen Eisenblechstreifens angelegt. Nach einer Dauer von 5 Minuten ergab die Platte das Bild Figur 70.

Derselbe mit dem Nordpol angestellte Versuch ergab nach einer Dauer von 10 Minuten das Bild Figur 71.

Namentlich aus Versuch 4 Figur 67 schien hervorzugehen, dass der permanente Magnet auch durch andere Körper hindurch auf eine in Entwicklungsflüssigkeit liegende Trockenplatte einwirkt, um dies ausgiebig festzustellen, wurden die folgenden Versuche gemacht:

Auf die von dem Magnetbündel durchbohrte Ebonitplatte in dem bei Versuch 1 erwähnten Holzkasten wurde eine Trockenplatte mit der empfindlichen Schicht nach oben gelegt. Das durch die Ebonitplatte hervorragende Magnetbündel berührte so also die unempfindliche Glasseite der Platte ziemlich genau in der Mitte. Auf die obere empfindliche Seite und zwar möglichst genau über der Stelle, wo sich das Magnetbündel unter der Platte befand, wurde mit einem Glaslöffel eine kleine Menge Entwicklungsflüssigkeit aufgeschüttet; hierauf wurde der Deckel des Kastens geschlossen. Nach 10 Minuten wurde die Platte in reinem Wasser gespült, dann in Entwicklungsflüssigkeit gelegt, darauf wieder in Wasser gespült und fixiert. Die Platte ergab Bild Figur 72.

Ein gleicher Versuch, nur mit der Abweichung, dass die Dauer der Wirkung des Magnetes 12 Minuten betrug und die Platte nach dem Herausnehmen aus dem Kasten und dem Abspülen in Wasser gleich in ein Fixierbad gelegt wurde, ergab das Bild Figur 73.

Um zu sehen, ob der Magnetismus unter gewissen Umständen nicht doch auf trockene Teile der Platte einwirkt oder sich darauf ausbreitet, wurde ein weiterer Versuch, wie unter 8 angegeben, gemacht mit der Abänderung, dass auf die empfindliche Schicht der Platte Entwicklungsflüssigkeit so gebracht wurde, dass innerhalb der von dieser bedeckten Fläche ein kleiner Flecken trocken blieb. Nach einer Einwirkung des Magnetes von 15 Minuten, wurde die Platte wie bei Versuch 8 beschrieben, behandelt. Die Platte ergab Bild Figur 74.

Behufs Entscheidung der Frage, ob der permanente Magnet auf die Platte nur bei Gegenwart der bei den Versuchen 2 bis 9 benutzten Entwicklungsflüssigkeit einwirkt, wurden weitere Versuche in der zuletzt beschriebenen Art angestellt mit der einzigen Abänderung, dass statt der Entwicklungsflüssigkeit destilliertes Wasser auf die Platte gebracht wurde. Eine Platte, auf welche einige Tropfen dieses Wassers gebracht worden waren, ergab, nachdem der Magnet 7 Minuten eingewirkt hatte, dieselbe dann in Wasser gespült, im Entwicklungsbad entwickelt, wieder in Wasser gespült und dann fixiert worden war, das Bild Figur 75.

Durch einen ebensolchen Versuch, wobei aber eine grössere Menge Wasser auf die Platte gebracht worden war und die Einwirkung des Magnetes 12 Minuten gewährt hatte, entstand eine Platte, welche das Bild Figur 76 lieferte.

Da nach den voraufgeführten Versuchen als erwiesen angesehen wurde, dass der permanente Magnet auf die angefeuchtete Bromsilber-Gelatine-Trockenplatte in ähnlicher Weise einwirkt, wie gewisse Lichtstrahlen, eine starke Stromquelle dem Verfasser aber nicht zur Verfügung stand, so konnten die Versuche mit dem Elektromagneten nicht so, wie es erwünscht gewesen

wäre, ausgedehnt werden; es wurde daher im ganzen nur geprüft, ob und in wie weit die Wirkung des zur Verfügung stehenden Elektromagnetes von der des permanenten Magnetes abweicht. — Der betreffende Elektromagnet wurde erzeugt durch einen Strom von 6 Volt und 2 Ampère, welcher durch ein Solenoid, das aus 1 Kilo $^1/_2$ mm starken besponnenen Kupferdraht bestand, geleitet wurde. In dieses Solenoid wurden zu einem Bündel vereinigte Stücke weichen Eisendrahts geschoben. Das Solenoid in den bei Versuch 1 beschriebenen Holzkasten so gestellt, dass der Nordpol des Elektromagnetes durch das Loch der in dem Kasten horizontal angebrachten Ebonitplatte grade wie früher der permanente Magnet um etwa 1 mm hervorragte.

Vorweg mag erwähnt werden, dass die Wirkung dieses Elektromagnetes auf die Platte im allgemeinen ganz dieselbe war, wie die des permanenten Magnetes, nur zeigte sich, dass der Elektromagnet schneller wirkte, schärfere Bild gab und Zeichnungen der einzelnen Magnetstäbe im Gesamtbilde niemals so erkennen liess, als der permanente Magnet. Ebenso ergab sich auch hier, dass die Wirkung des Nordpols von der des Südpols nicht verschieden ist.

Die trockene Platte mit der empfindlichen Schicht auf den Pol des Eelektromagnetes gelegt, ergab, ebenso wie beim permanenten Magnete, ein negatives Resultat.

Die Platte mit der Glasseite auf den Magnetpol liegend, die lichtempfindliche Schicht nach oben und darauf Entwicklungsflüssigkeit so geschüttet, dass von derselben kleine trockene Flächen umgeben waren, ergab nach einer Wirkung von 10 Minuten das Bild Figur 77.

Aus chemisch reinem Filtrierpapier wurde ein Buchstabe (W) geschnitten, dieser in Entwicklungsflüssigkeit getaucht, einen Augenblick auf die lichtempfindliche Schicht einer Trockenplatte gelegt und darauf behutsam wieder entfernt. Hierauf wurde die Platte mit der Glasseite auf den Magnetpol gelegt, nach 5 Minuten in Wasser abgespült, in ein Entwicklungsbad gebracht, wieder in Wasser gespült und dann fixiert. Die Platte gab das Bild Figur 78.

Ebenfalls aus chemisch reinem Filtrierpapier wurde ein Buchstabe (A) geschnitten, dieser in destilliertes Wasser getaucht und darauf auf die empfindliche Schicht einer Platte gelegt und belassen; dann die Platte, wie beim Versuch 14, auf den Magnetpol gebracht, nach 10 Minuten die Platte in Wasser abgespült, dabei der Papierbuchstabe entfernt, die Platte in ein Entwicklungsbad gebracht, nochmals in Wasser abgespült und dann fixiert. Die Platte gab das Bild Figur 79.

An Stelle des Magnetes wurden auch Versuche angestellt mit 40 zu einem Bündel zusammengewickelten Stäben aus weichem, vorher noch besonders geglühtem Eisendraht von je 10 cm Länge und 1 mm Durchmesser. Die Dauer der Exponierung dieses Eisendrahtbündels auf die angefeuchtete Trockenplatte wurde bis auf 25 Minuten ausgedehnt. Alle hiermit angestellten Versuche hatten ein negatives Resultat

Nach den vorstehenden Untersuchungen glaube ich annehmen zu müssen, dass der Magnetismus mindestens bei gewissen chemischen Vorgängen eine Rolle spielt und dass die Art der Wirkung desselben eine Aehnlichkeit mit der gewisser Lichtstrahlen erkennen lässt.

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROMOTORISCHEN KRAFT GALVANISCHER ELEMENTE VON DEN THERMOCHEMISCHEN DATEN

von *Dr. G. Platner.*

(Fortsetzung aus Heft 5.)

Durch von **Helmholtz** ist für die Bestimmung der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente der Begriff der freien Energie eingeführt worden. Derjenige Teil der durch den chemischen Prozess überhaupt frei werdenden Energie, welcher als Elektrizität abgeführt werden kann, ist als solche freie Energie anzusprechen. Indessen wird, wenn in irgend einem Teil des Elementes Energie als Elektrizität frei wird, es für die Gewinnung derselben doch auch darum sich handeln, ob und wie weit es gelingt, sie ab-

zuleiten, andernfalls wird sie sich ganz oder teilweise ausgleichen, dass heisst in Wärme übergehen wie auch sonst.

Damit stellt sich die Frage nach der Art der elektrischen Leitung und Elektrizitätserzeugung überhaupt. Erst die Zurückführung dieser Probleme auf die einfachen Gesetze der Mechanik, wie in der kinetischen Theorie der Gase, wird sie dem Verständnis erschliessen. Das soll im Folgenden geschehen und zwar in Form einer geordneten Darstellung der Thatsachen, wie sie vom Standpunkt unserer Auffassung von Atom, Molekül und den dazwischen wirksamen Kräften aus erscheinen.

Man hat genau von einander zu trennen: Die fortschreitende Bewegung der Moleküle als wahre Wärmebewegung von den Bewegungen der Atome im Molekül, die ich als Eigenbewegung der Atome bezeichnen werde (innere Energie, Werkinhalt nach Clausius). Ferner kommt in Betracht die Anziehung der Atome, welche sie im Molnkül trotz ihrer Bewegung zusammenhält und zu deren Ueberwindung demnach eine Steigerung der Eigenbewegung notwendig ist. Ebenso herrscht zwischen den Molekülen eine Attraktion, die für den Aggregatzustand wichtig ist. Endlich kann in manchen Fällen die bei Volumenveränderung geleistete äussere Arbeit Berücksichtigung verlangen.

Indem ich weitere Details bis zum Schluss verschiebe, habe ich jetzt zu erörtern, wie man über die einzelnen Werte dieser Bewegungen Aufschluss erhält.

Hier ist von fundamentaler Bedeutung der von Clausius definierte Begriff der wahren Wärmekapazität. Ich will ihm folgende Fassung geben. Die wahre spez. Wärme der Molekulargewichte ist für alle Temperaturen und alle Körper gleich.

Würde alle zugeführte Wärme nur zur Vermehrung der fortschreitenden-Bewegung der Moleküle verwendet, also weder äussere Arbeit geleistet noch die innere Energie vermehrt, beides zusammen bezeichnet Clausius als Disgregation, so würde der Energiezuwachs für jedes Molekül irgend eines Stoffes bei irgend einer Temperatur derselbe sein — das folgt direkt aus der kinetischen Theorie der Wärme. Das Mass für die fortschreitende Bewegung der Moleküle liefert die Temperatur, das Mass für den Gesamtzuwachs an Energie überhaupt, wenn keine äussere Arbeit geleistet wird, die spezifische Wärme. Die innere Energie einatomiger Moleküle ist gleich Null, daher wird sämtliche zugeführte Wärme zur Vermehrung der fortschreitenden Bewegung benutzt, abgesehen von der äusseren Arbeit. Wenn nun von Dulong und Petit gefunden worden ist, dass die Atomwärmen sämtlicher Metalle gleich sind oder doch nahezu, so folgt daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Metalle in der überwiegenden Mehrzahl ihrer Moleküle nur ein Atom enthalten, zumal nachdem dies für einige direkt nachgewiesen, ein Satz der auch aus anderen Gründen heute allgemein angenommen wird. Die zur Ueberwindung der Attraktion sowie zur Vergrösserung des Volumens dienende Energie kann nur geringfügige Differenzen bewirken. Die spezifische Wärme kann noch in anderer Weise dienen um dies zu beweisen. Bei der Veränderung des Aggregatzustandes findet eine erhebliche Vermehrung der inneren Energie statt. Da nun bei Wärmezufuhr, wie die Beobachtung lehrt, wenigstens innerhalb gewisser Temperaturen die fortschreitende Bewegung der Moleküle und die innere Energie proportional zunehmen, so muss bei Körpern, welche mehrere Atome im Molekül haben, im geschmolzenen Zustand die spezifische Wärme grösser sein als im flüssigen, beim Wasser ist sie mehr als doppelt so gross. Bei einatomigen Molekülen ist dies nicht der Fall. Nun ist bei geschmolzenen Metallen die spezifische Wärme nahezu gleich der spezifischen Wärme im festen Zustand.[1]) Aeussere Arbeit und Ueberwindung der Attraktion bedingen auch hier nur geringe Differenzen, da sie für alle Metalle wenig verschiedene Werte liefern, also die Uebereinstimmung nicht erheblich alterieren können. Die spezifische Wärme erweist sich also als ein äusserst wertvolles Mittel, um über den Gehalt eines Körpers an innerer Energie Klarheit zu gewinnen.

Betrachtet man nun sämtliche Leiter der Elektrizität, so findet man, dass sie alle mehr oder weniger freie Atome enthalten. Von den Metallen war eben die Rede. Zu erwähnen ist noch die Leitfähigkeit der neuen Gase Helium und Argon,[2]) die ebenfalls nur ein Atom im Molekül enthalten. Aber auch die Elektrotyle haben, wenn auch nicht freie, doch sehr leicht bewegliche Atome, wären sie völlig frei, so könnte keine Zersetzung stattfinden, wie noch bewiesen werden wird. Die chemischen Prozesse zeigen nun ferner, dass bei ihnen fast stets ein mehr oder weniger grosser Teil der Eigenbewegung der Atome frei wird,

[1]) Man findet diese sowie alle übrigen hier erwähnten Werte sehr vollständig in den Tabellen von Landolt u. Börnstein.

[2]) F. Erdmann, Jahrbuch d. anorg. Chemie 1898, p. 251 u. 238.

wofür einmal die auftretende Wärmetönung, sodann aber auch die spez. Wärme den Beweis liefert. Diese freiwerdende Eigenbewegung der Atome kann nun bei richtiger Anordnung völlig als Elektrizität gewonnen werden. Der einzige Schluss, welchen ich nun ziehe und ich glaube, er ist streng logisch, ist der, dass ich sage, diese freiwerdende Eigenbewegung der Atome ist Elektrizität. Ich definiere demnach Elektrizität als eine besondere Art von Bewegung der Atome, die nur fortgeleitet werden kann durch mehr weniger frei bewegliche Atome. Mit Rücksicht auf die umgekehrten Prozesse will ich gleich die weitere Fassung dieser Definition dahin geben, dass Elektrizität dann auftritt, wenn zwischen der Eigenbewegung der Atome und der fortschreitenden Bewegung der Moleküle die in einem von der Temperatur und dem Zustande abhängigen festen Verhältnisse stehn, durch irgend welche Einwirkungen ein Missverhältnis entsteht, so dass entweder von der Eigenbewegung der Atome ein Teil frei wird und abgegeben werden kann, wobei die durch den Gebrauch als negativ bezeichnete Elektrizität auftritt, oder die Eigenbewegung vermindert wird und solche zum Ausgleich zugeführt werden muss, was der als positiv bezeichneten Elektrizität entspricht. Welcher Art diese Bewegung ist, darüber weiss man vorläufig garnichts, und das ist auch der Grund, weshalb ein grosser Teil der Erscheinungen sich der Erklärung vorlaufig entziehen.

Hinsichtlich der Elektrizitatsleitung ist nun Liebenow,[3]) freilich auf ganz anderm Wege, ebenfalls zu dem Resultat gekommen, dieselben mit der Anzahl der Atome im Molekül in Verbindung zu bringen, und führt ebenfalls den Widerstand, z. B. des Quecksilbers, darauf zurück, dass dasselbe neben einatomigen in geringer Menge mehratomige Moleküle enthält, über die Art der Leitung freilich sind seine Vorstellungen von der zur Zeit geltenden Auffassung der Elektrizität beherrscht.

Wählt man ein Daniellsches Element, so wird an der Anode ein der Wärmetönung von $Zn(OH)_2$ entsprechender Betrag von Eigenbewegung der Atome (innere Energie) frei. Da der Prozess direkt an der Elektrode sich abspielt, so wird diese Bewegung völlig, so wie sie frei wird, abgeleitet. Die Differenz der Wärmetönung zwischen dem gelösten Zinkhydroxyd und Kupferhydroxyd entspricht der der Sulfate, braucht also allein berücksichtigt zu werden. Diese vermehrte Atombewegung wird der Kathode einer Zersetzungszelle, in welcher Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden zerlegt wird, zugeführt. Wenn auch nicht in chemischer Beziehung so doch in dynamischer Beziehung befinden sich sowohl die Kupferatome als die Hydroxylgruppe in einen sehr labilen Zustand. Von dem Kupfer wird jede Hydroxylgruppe mit einer der Wärmetönung von 37,5 : = 217,75 cal entsprechenden Kraft festgehalten, von der Säure aus wird eine der Neutralisationswärme entprechende Wirkung von 15,0 cal ausgeübt. Diese Vorstellung ist nach der oben entwickelten Auffassung von Atom und Molekül vollkommen korrekt. Da dort gezeigt wurde, dass die Eigenbewegung der Atome der Attraktion, welche sie im Molekül zusammenhält, entgegenwirkt. Jeder Verlust an Eigenbewegung bedeutet demnach Steigerung der Attraktion und umgekehrt. Eine Vermehrung der Eigenbewegung muss bei einem gewissen Maximum die Attraktion überwinden. Das Molekül zerfällt. Diese Zufuhr von Eigenbewegung wird dem Kupferatom nun in der Zersetzungszelle von der Anode des Elementes her übermittelt. Die Abscheidung desselben ist die Folge davon. Es erhält das Mass von Eigenbewegung, welches es beim Eingang in die Verbindung verloren hatte, eben wieder und kann daher frei existieren.

Zum Überfluss will ich aber auch noch die Formeln, welche man hier aufstellen kann, mittheilen. Wird einem Molekül eine gewisse Menge Energie $d\varepsilon$ mitgeteilt, die auf die Atome übergeht und ihre Eigenbewegung vermehrt, so wird zunächst die centripetal wirkende Attraktionskraft um eine gewisse Strecke dr überwunden, der Wert dieser Kraft ist $dr = n \,.\, m \,.\, u^2 \frac{di}{i}$, worin n. Anzahl Atome im Molekül, m Masse jedes derselben, u Geschwindigkeit und i Schwingungsdauer bezeichnet. Ferner wird die lebendige Kraft der Atome vermehrt und zwar die eines jeden um $\frac{m \,.\, d(u^2)}{2}$, die aller um $\Sigma \frac{m\, d(u^2)}{2}$; wir erhalten also $d\varepsilon = n \,.\, m \,.\, u^2 \frac{di}{i} + \Sigma \frac{m\, d(u^2)}{2}$.

Wahrend die schwingende Bewegung sich noch rechnerisch verfolgen lässt, ist dies sehr schwierig, wenn die Atome noch Bewegungen um irgend eine Achse ausführen, obgleich die Möglichkeit für die Entstehung derartiger rotirender oder wälzender

[3]) C. Liebenow. Ztschr. f. E. IV., p. 515.

Bewegungen a priori gegeben ist und daher solche auch wohl stattfinden werden.

Die Fortleitung der Elektrizität im Elektrolyten kann nun selbstverständlich nur durch solche Bestandteile desselben erfolgen, bei denen die Eigenbewegung der Atome nicht bis zu dem Grade gesteigert ist, dass eine Zersetzung stattfand. Abgeschieden werden ferner zunächst die Bestandteile, wo dies mit dem geringsten Aufwand von Steigerung der innern Energie geschieht, vorausgesetzt, dass sie immer in einer der Stärke des Stromes entsprechenden Menge an der Elektrode vorhanden sind. Wie man sieht, finden alle Erscheinungen an der Kathode die einfachste Aufklärnng.

Wie die Leitung durch den Elektrolyten erfolgt, lässt sich bei der vollen Unkenntnis über die besondere Art der wirkenden Kräfte nur vermuthen.

Zunächst können in dem Dielektrikum dem Wasser Abstossungserscheinungen auftreten, wodurch gewisse Bestandteile von der Kathode entfernt werden, in gleicher Weise kann von der Anode eine Anziehungskraft ausgeübt werden, die wohl auf Aetherwellen, welche die Bewegung der Atome im Dielektrikum erregt, beruhen.

Ich mache auch darauf aufmerksam, dass nach dem Massenwirkungsgesetz in einem chemischen System fortwährend Zersetzungen und Umsetzungen stattfinden und das Gleichgewicht nur dadurch erhalten bleibt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der entgegengesetzt verlaufenden Prozesse gleich sind, also dass Gleichgewicht nur ein dynamisches ist. Das Thatsachenmaterial ist durch die Untersuchungen von Hittorf, Kohlrausch und Andern genügend geklärt. Ich habe nicht die mindeste Veranlassung, die aufgestellten Hypothesen um eine neue zu vermehren, dagegen hoffe ich experimentell einige Aufklarungen schaffen zu können.

An der Anode erscheint also schliesslich die Säure, sowie der aus dem Hydroxyd stammende Sauerstoff, zugleich wird die Elektrizität, welche sie mit sich geführt haben, das heisst die gesteigerte Eigenbewegung der Atome hier abgegeben, ausserdem aber noch neue durch die Auflösung von Kupfer entwickelt und damit die an der Kathode verloren gegangene Energie wieder ersetzt.

An der Kathode des Elementes, dem Kupferpol, wird bei der Abscheidung von Kupfer eine Zufuhr von Energie notwendig, damit dem Kupfer die gesteigerte Eigenbewegung, welche es für die Existenz im freien Zustand bedarf, wiedergegeben wird. Der Einfachheit halber nehme ich an, diese werde ihm von der Anode der Zersetzungszelle her zugeführt und verschiebe die Betrachtung der Vorgänge im Element für später. Der Kreislauf ist damit geschlossen.

Ebenso wie man bei der Wärmeleitung den Vorgang vom wärmern zum kältern Orte her verfolgt, obgleich auch Kälte, wenn man so sagen will, fortgeleitet wird, so habe ich es auch hier für korrekt gehalten, die obige Darstellung zu geben, zumal das ebenfalls mögliche umgekehrte Verfahren nur unnötige Schwierigkeiten machen würde. Verminderung der Eigenbewegung pflanzt sich in den Leitern ebenso gut fort wie die Steigerung.

Da der gelöste Elektrolyt einen gewissen Widerstand besitzt wegen der innern Reibung, so wird damit die Möglichkeit gegeben, dass ein Teil der Eigenbewegung der Atome in fortschreitende Bewegung der Moleküle übergeht, also Warme erzeugt wird. Da diese Vermehrung der fortschreitenden Bewegung zunächst nur die Moleküle des Elektrolyten trifft, so könnten dadurch Konzentrationsunterschiede bedingt sein, denn nur weil die Geschwindigkeit der Moleküle des gelösten Stoffes überall dieselbe ist, wird seine Verteilung eine gleichmässige; würde diese Bewegung dagegen irgendwo langsamer werden, so muss hier die Konzentration steigen. Ob und wie weit dies zutrifft, bleibt eine offene Frage.

Ich gehe jetzt noch kurz auf das Verhältnis der innern Energie zur Gesamtenergie in den verschiedenen Aggregatzuständen ein. Bezeichnet U die Gesamtenergie, dU deren Zuwachs und J die innere Energie, dJ deren Zuwachs, so sind beide zunächst Funktionen der Temperatur daher

$$\frac{dU}{dJ} = \frac{dU}{dt}\,dt : \frac{dJ}{dt}\,.\,dt\,.$$

Man kann aber auch die wahre Wärme, das heisst die der Temperatur entsprechende fortschreitende Bewegung der Moleküle oder deren lebendige Kraft = K mit der Gesamtenergie U vergleichen, für die Gase gilt dann die Gleichung $\frac{dK}{dt} : \frac{dU}{dt} = \frac{3}{2}\,\frac{cp-cv}{cv}$ worin cp spez. Wärme des Molekularvolumens bei gleichem Drucke cv desgleichen bei gleichem Volumen bedeutet. Ich bemerke gleich, dass sich die spez. Wärmen, deren Verhältnis mit k bezeichnet wird, nicht gleichmässig mit der Temperatur ändern.

Ist die innere Energie gleich Null, also das Molekül einatomig, so wird $\frac{3}{2}$ (cp—cv) = cv, wie dies bei Helium und Argon

sowie dem Quecksilber zutrifft. Daher $k = 1,66$. Wird bei den zweiatomigen Gasen der Energiezuwachs gleichmässig der fortschreitenden Bewegung und innern Energie zugeteilt, also beide um dieselbe Grösse vermehrt, so wird $\frac{3}{2}$ (cp — cv) = 2 cv und $k = 1,33$. Dieser Wert ist aber meist grösser und ändert sich mit der Temperatur.

Bei den festen Körpern ist nach dem Gesetz von Kopp die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen. Ein jedes Atom wird daher einem Molekül gleichwertig. Indessen ist das Gesetz nur annähernd giltig und ist nach den Atomwärmen, wie sie in den Molekülen vorkommen, die Berechnung gemacht, also der Verlust an innerer Energie beim Eintritt in die Verbindung nicht daraus zu erkennen. Ausserdem kommen zusammengesetzte feste Körper bei Elementen nur wenig inbetracht. Umsomehr interessieren die flüssigen Verbindungen und Lösungen. Leider ist hier das vorhandene Material noch sehr unvollständig. Bei den Lösungen, die ich hier nur in thermo-dynamonischer Beziehung behandle, kommt zweierlei inbetracht, einmal die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration, von der Temperatur und die spez. Wärme. Ich beginne mit letzterer.

Die Lösungen wasserfreier Salze zeigen ganz allgemein eine Verminderung der spez. Wärme und damit einen Verlust an innerer Energie, der, wie ich gezeigt habe, auf den chemischen Charakter der Lösung wenigstens teilweise zurückzuführen ist, indessen immer noch zu gross ist, sodass auch in den Attraktionsverhältnissen der Atome oder Moleküle oder beider wesentliche Aenderungen eingetreten sein müssen. Diese Aenderungen sind schon bei den beiden Komponenten der Salze, nämlich der Säure und der Basis, vorhanden und werden durch deren Zusammentreten nur sehr wenig alteriert. Die spezifische Wärme einer Salzlösung ist daher fast genau das Mittel zwischen der spezifischen Wärme der Säure und der Basis in wässeriger Lösung. Das ist von vornherein zu erwarten, da die Neutralisationswärme sehr gering ist, z. B. HCe + 100 aq spez. Wärme: 0,965; NaOH + 100 aq spez. Wärme: 0,983; Na Ce + 200 aq spez. Wärme: 0,978. Bei konzentrierteren Lösungen darf man das Wasser nicht unberücksichtigt lassen. In der obigen Salzlösung befindet sich das Natrium-Hydroxyd nicht in 100 Wasser gelöst, wie seine spez. Wärme angesetzt ist, sondern das mit der Salzsäure hinzukommende Wasser hat auch einen Einfluss, wenn auch nicht den vollen, welcher ihm sonst zukommt. Ganz aussichtslos müssen natürlich die Versuche erscheinen, die spez. Wärme der Lösung aus der des Salzes und des Wassers berechnen zu wollen, wenn man die chemische Umsetzung nicht berücksichtigt.

Werden in 100 Teilen Wasser p. Gewichtsteile Salz gelöst und sei X die spez. Wärme dieses Salzes, so müsste die spez. Wärme für ein Gewichtsteil Lösung sein $K = \frac{100 + X p}{100 + p}$, also $K (100 + p) = 100 + X p$. Solange X einen positiven Werth hat, muss $100 + X p. > 100$ sein und ebenso $K (100 + p) > 100$. Die experimentelle Bestimmung von K ergab aber für die daraus berechneten Werte von X sogar negative Werte, so bei Kochsalz bis zu 20 % Lösung. Es wird also bei der Lösung nicht nur die innere Energie des Salzes, sondert auch die des Wassers vermindert. Etwas besser werden natürlich die Resultate, wenn man wasserhaltige Salze löst. Das ist aber kein reines Resultat mehr. Bei Chlorkalium waren die berechneten Werte sogar bis zu 32 % negative nach Schüller*).

Was die Aenderung der Lösungswärme mit der Temperatur anlangt, so steht sie im Zusammenhang mit der spez. Wärme. Es soll 1 grm Salz in p grm Wasser bei der Temperatur von t° gelöst werden. Zum Konstanterhalten der Temperatur bei der Lösung müssen zugeführt werden C cal, dann werde die erhaltene Lösung von t° auf 0° abgekühlt. Wenn K die spez. Wärme dieser Lösung ist, wird hierbei die Wärme von K (1 + p) t cal abgegeben.

Jetzt werde zuerst 1 grm Salz und p grm Wasser von t° auf 0° abgekühlt. Wenn c die spez. Wärme des Salzes ist, so giebt dieses hierbei ab c.t cal, p grm Wasser geben ab p.t cal, also beide zusammen (c + p) t cal. Die Lösung soll nun bei konstant erhaltener Temperutur von 0° geschehen. Hierzu werden zugeführt L cal.

Da Anfangs- und Endzustand gleich sind, so muss auch der Energieverbrauch gleich sein, also:

$$C - K (1 + p) t = L - (c + p) t \cdot C = L - \left\{\frac{c + p}{1 + p} - k\right\} (1 + p) t ; \frac{c + p}{1 + p}$$

hat nun folgende Bedeutung: c + p ist die spez. Wärme von 1 + p Gewichtsteilen Wasser + Salz. Der Quotient selbst be-

*) Poggend. Annal. Bd. CXXXVI.

zeichnet also die mittlere spez. Wärme von 1 Gew. T. Salz + Wasser. Ist demnach die spez. Wärme der Lösung geringer als die mittlere spez. Wärme der Bestandteile, so sinkt bei Zunahme der Temperatur die Lösungswärme. Da ferner die Lösungswärme von der Konzentration abhängt, so haben wir die Lösungswärme als eine Funktion von Konzentration und Temperatur.

Im galvanischen Element sind aber auch die Lösungswärmen der sich bildenden respektiven verschwindenden Salze zu berücksichtigen, sowie deren Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen.

Endlich kommen noch in Betracht das Verhältnis der Lösungen zu einander. Das Gesetz der Thermoneutralität hat nur eine annähernde und beschränkte Gültigkeit, es giebt Salzlösungen bei deren Vermischung ganz erhebliche Temperaturänderungen auftreten. Da im Element meist zwei Lösungen neben einander bestehen, deren Mischung nicht völlig zu hindern ist, so ist auch dies zu berücksichtigen.

Wenn ein System gelöster und fester chemischer Körper eine Änderung seiner innern Energie erfahrt, so gewährt den besten Masstab die Bestimmung der spez. Wärme aber nur unter der Voraussetzung, dass dieselbe für aequimolakulare Mengen bestimmt wird, ist dies streng gültig, dann aber viel sicherer als die Berechnung etwa aus den Wärmetönungen, wobei doch gar zu viele Faktoren ausser Acht gelassen werden, als dass man auf Genauigkeit rechnen könnte.

Ich habe nun noch die Verhältnisse zwischen Wärme und Elektrizität zu erörtern und zwar den sog. Thomseneffekt, den Peltrereffekt und die sehr wertvolle Theorie von Kohlrausch.

Wenn diese Einleitung Manchen vielleicht etwas weitschweifig erscheinen mag, so habe ich sie doch für durchaus nötig erachtet. Mir hat die gründliche Bearbeitung der theoretischen Grundlage für meine Versuche zweierlei gelehrt. Einmal, dass ich mit einer grossen Anzahl von Experimenten unnötigerweise Zeit vergeudet hatte, sodann aber auch, wo das Experiment wirklich mit Erfolg einsetzen kann.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.*

(Fortsetzung.)

Elektrolytische Reduktion organischer Körper.

Von grösserer Wichtigkeit als die organischen Oxydationsprozesse sind bisher die Reduktionsprozesse geworden, welche durch Einwirkung des elektrolytisch sich bildenden Wasserstoffs oder auch der Alkalimetalle auf eine grosse Reihe von organischen Körpern eintreten.

Solcher Reduktionsprozesse wurde gelegentlich schon Erwähnung gethan. Ungesättigte Säuren erfahren bei der Elektrolyse am negativen Pol Anlagerung von Wasserstoff und gehen dabei in die entsprechenden gesättigten Säuren über. So entsteht aus der Fumarsäure und Maleinsäure am negativen Pol Bernsteinsäure (s. d. Z. V. 53). Halogensäuren verlieren am negativen Pol ihr Halogen im Umtausch gegen Wasserstoff und bilden die halogenfreien Fettsäuren (s. d. Z. V. 55).

Von weiteren Elektrolyten sind elektrolytische Reduktionswirkungen bei Kohlensäure und Oxalsäure bekannt. E. Royer (Compt. rend 70. 731) konnte Kohlensäure dadurch in Ameisensäure überführen, dass er anstelle der Salpetersäure im Grove'schen Element eine konzentrierte wässerige Lösung von Kohlendioxyd brachte und dem so zusammengesetzten Element längere Zeit Strom entnahm. Die Ameisensäure entstand also nach folgender Gleichung:

$$CO<^{OH}_{OH} + 2H = H-COOH + H_2O.$$

Die Oxalsäure wurde von Balbiano und Alessi (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2236, Gazz. chim. 1882, 190) sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung an der Kathode zu Glycolsäure reduzirt.

$$\begin{array}{l}COOH\\|\\COOH\end{array} + 4H = HO-CH_2-COOH + H_2O.$$

Die Reduktion von Nitrilen wurde von F. B. Ahrens (Zts. f. E. 3. 99) studiert. Die Nitrile wurden in saurer oder alkalischer Lösung, mit wässerigem Alkohol versetzt, an der Kathode einer elektrolytischen Zelle der Stromwirkung unterworfen. Hierbei lieferte Acetonitril in 5%iger Schwefelsäure mit 10—11 Amp. Stromdichte pro qdm. nur Ammoniak, es trat also allein Verseifung und keine Reduktion ein, in 3%iger Schwefelsäure dagegen bildete sich Aethylamin.

$$CH_3-C\equiv N + 4H = CH_3-CH_2-NH_2.$$

In alkalischer Lösung konnte überhaupt keine Reduktion bewerkstelligt werden.

Aus Propionitril bildete sich bei einer Stromdichte von 20 Amp. neben Ammoniak Propylamin, jedoch mehr in saurer als in alkalischer Lösung. Vorzüglich verläuft die Reaktion beim Benzonitril und Benzylcyanid, ersteres wurde in 5%iger Schwefelsäure mit 13 Amp. Stromdichte glatt in Benzylamin, letzteres in Phenyläthylamin übergeführt.

Die elektrolytische Reduktion des Benzaldehyds nahm Hugo Kauffmann (Zts. f. E. 2. 365) vor. Sowohl die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds, welche unter Verwendung einer Platinkathode bei einer Stromdichte von 0,6 Amp. pro qdm elektrolysiert wurde, wie eine alkalische Emulsion von Benzaldehyd lieferten ein Gemisch von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn.

$$2\,C_6H_5-C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow H\end{array} + 2H = C_6H_5-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}C_6H_5$$

In mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung entstand dagegen keine Spur dieser Körper, woraus Kauffmann schliessen zu müssen glaubt, dass naszierendes Alkalimetall und nicht der Wasserstoff die Reduktion bewerkstellige.

In einer neuen Abhandlung (Zts. f. E. 4. 461) giebt Kauffmann an, dass für die Zwecke der elektrolytischen Reduktion das Bisulfit ein ungeeignetes Lösungsmittel sei, da in der Hauptsache nur die schweflige Säure reduziert werde. Besser ist alkoholische Natronlauge zu verwenden, besonders wenn man starke Ströme zur Reduktion benutzt, um die durch das Natriumhydroxyd allein schon eintretende Zersetzung der Aldehyde möglichst zurückzudrängen.

Ausser Benzaldehyd hat Kaufmann noch reduziert — Michler's Keton zu Tetramethyldiamidobenzhydrol,

$$O=C<\begin{array}{l}C_6H_4-N(CH_3)_2\\C_6H_4-N(CH_3)_2\end{array} + 2H = \begin{array}{l}HO\\H\end{array}>C<\begin{array}{l}C_6H_4-N(CH_3)_2\\C_6H_4-N(CH_3)_2\end{array}$$

Acetophenon zu Acetophenonpinakon etc.

$$2\,C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + 2H = \begin{array}{l}C_6H_5\\CH_3\end{array}>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}<\begin{array}{l}C_6H_5\\CH_3\end{array}$$

In saurer Lösung verlaufen diese Reduktionen weniger glatt als in der alkalischen. In angesäuertem Alkohol aufgelöst, ergiebt der Benzaldehyd zwar etwas Hydrobenbenzoin, doch bilden sich nebenbei grosse Mengen eines harzigen Körpers.

Interessante Resultate hat Kauffmann bei der elektrolytischen Reduktion des Benzils erhalten. Dasselbe wurde in alkoholisch alkalischer Lösung bei erhöhter Temperatur (70—80°/₀) elektrolysiert und lieferte bei der Reduktion Benzoësäure, Benzilsäure und einen Körper der Formel $C_{28}H_{26}O_4$, Benzoïnpinakon oder symetrischer Tetraphenylerythrit

$$\begin{array}{l}C_6H_5-CHOH\\ \quad\quad\;\;|\\C_6H_5-COH\\ \quad\quad\;\;|\\C_6H_5-COH\\ \quad\quad\;\;|\\C_6H_5-CHOH\end{array}$$

In geringer Menge entsteht nebenbei noch ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{26}O_4$ und der wahrscheinlichen Formel

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 - CH - OH \\
\qquad\quad | \\
C_6H_5 - COH \\
\qquad\quad | \\
C_6H_5 - C - H \\
\qquad\quad | \\
C_6H_5 - CHOH
\end{array}
$$

Das Benzoïnpinakon entsteht ferner noch bei der elektrolytischen Reduktion des Benzoïns.

Isonitrosoaceton wurde von F. Ahrens und G. Meissner (Ber. d. d. chem. Ges. 30. 532) in 5%iger Schwefelsäure der reduzierenden Einwirkung des an einer Bleikathode auftretenden Wasserstoffs unterworfen und lieferte Dimethylpyrazin $C_6H_8N_2$.

In ausgedehntem Masse sind Nitrokörper der aromatischen Reihe zur elektrolytischen Reduktion gebracht worden. Historisches Interesse hat die Angabe von Schlagdenhauffen (Jahresb. f. Ch. 10. 57), dass Nitrobenzol und Nitronaphtalin in weingeistiger Lösung angewandt durch elektrolytische Reduktion Anilin resp. Naphtylamin ergeben. Viel später 1892 hat K. Elbs (Journ. f. pr. Ch. 43. 39) an einer Reihe von Nitrophenolen den quantitativen Verlauf der Reduktion durch elektrolytischen Wasserstoff festgestellt und dabei folgende Resultate erhalten: o Nitrophenol in wässeriger mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung lieferte o Amidophenol und eine tiefbraunrot gefärbte Substanz, welche wohl intermediären Reduktionsprozessen ihre Entstehung verdankt. Der gleiche Reaktionsverlauf trat in alkoholischer mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung ein. p. Nitrophenol wird glatt in p Amidophenol umgewandelt. o p Dinitrophenol ergiebt ein Gemenge von Amidonitrophenol, Diamidophenol und einem intermediären Reduktionsprodukt, welches mit karminroter Farbe in Lösung geht. Pikrinsäure in 4%igem Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure versetzt wird in unregelmässiger Weise reduziert, wobei entstehen Pikraminsäure und Diamidonitrophenol, niemals aber Triamidophenol.

In alkalischer Lösung ist die Reduktionsfähigkeit durchwegs grösser als in schwefelsaurer Lösung, doch sind die Ergebnisse nicht vergleichbar, da nur in schwefelsaurer Lösung sich unmittelbar Wasserstoff abscheidet, in alkalischer Lösung dagegen Natrium. Inbezug auf die Leichtigkeit der Reduktion nimmt das o Nitrophenol die erste Stelle ein, dann kommt p. Nitrophenol, o p Dinitrophenol, schliesslich Pikrinsäure, deren oxydierende Wirkung auf den elektrolytischen Wasserstoff etwa $^1/_3$ mal so gross ist, als die des o Nitrophenols.

Das grösste Interesse erlangten diese elektrolytischen Reduktionsmethoden erst, als — in kürzester Zeit aufeinanderfolgend — von einer Reihe von Forschern das Problem der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols aufgegriffen wurde. Dabei ergab sich als erstes in die Augen springendes Resultat, dass je nach den Bedingungen, Art des Elektrolyten, Material der Kathode, Temperatur, Stromdichte, Dauer der Elektrolyse etc., die verschiedensten Produkte erhalten werden, ähnlich wie dies bei der Benutzung rein chemischer Reduktionsmittel der Fall ist.

Die erste Veröffentlichung rührt von C. Häussermann her (Chem. Ztg. 17, 129). In alkoholisch alkalischer Lösung (25 g Nitrobenzol, 40 g Natronhydrat, 500 ccm Wasser, 350 ccm Alkohol) entstand bei einer Stromdichte von 7 — 9 Amp. pro qdm Kathodenoberfläche und zwar sowohl mit Eisen als Platinelektroden Hydrazobenzol durch Azobenzol hindurch. o Nitrotoluol ergab Hydrazotoluol in etwas geringerer Ausbeute.

Die Elektrolyse einer sauern Lösung (25g Nitrobenzol, 30 g Schwefelsäure 100 ccm. Wasser 300 ccm Alkohol) bei 6 Amp. Stromdichte führte zu Benzidinsulfat und geringen Mengen Azoxybenzol. Es trat also auch hier primäre Bildung von Hydrazobenzol ein, das dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure sich zu Benzidin umlagerte.

In gleicher Weise elektrolysiert, lieferte o Nitrotoluol (Chem. Ztg. 17, 209) o Tolidin und nebenbei o Toluidin, während aus p Nitrotoluol nur p Toluidin erhalten wurde. Günstiger verläuft die Reduktion, wenn man wässerige Lösungen anwenden kann. So geht die m Nitrobenzolsulfosäure in mit etwas Schwefelsäure angesäuerter Lösung quantitativ in Metanilsäure über.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Häussermann unterwarf G. Hostmann (Chem. Ztg. 17, 1099) die wässerigen bezw. alkoholischen Lösungen der 3 Nitrobenzoësäuren in der 100fachen Menge Wasser gelost und wenig Schwefelsäure zugesetzt. o Nitrobenzoësäure geht teilweise in Anthranilsäure über, wenn die Temperatur auf 90° gehalten wird und eine Stromdichte von 7 Amp. zur Anwendung gelangt. Nebenbei bilden sich o-Azo- und Hydrazobenzoësäure.

m Nitrobenzoësäure in 2%iger heisser wässeriger Lösung liefert m Azobenzoësäure und in gleicher Weise entsteht aus der

p Nitrobenzoësäure keine Amidosäure, sondern p Azobenzoësäure.

K. Elbs (Chem. Ztg. 17,209) konnte bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols wesentlich andere Produkte erhalten, dadurch, dass er unter teilweise veränderten Bedingungen arbeitete. Er unterwarf eine Suspension von 20 g Nitrobenzol in 300 ccm 10 %iger Kalilauge und 100 ccm Alkohol mit einer Blei- oder Quecksilberkathode und Stromdichten von 1 — 2 Amp. bei etwas erhöhter Temperatur der Stromwirkung, wobei ein Rührwerk immer für gute Mischung des Elektrolyten sorgte. Wurde noch vor der vollständigen Reduktion des Nitrobenzols unterbrochen, so konnten Azoxybenzol und Azobenzol gewonnen werden. In gleicher Weise elektrolysiert lieferte p Nitrotoluol p Azoxytoluol und p Azotoluol, nur verläuft die Reaktion träger als beim Nitrobenzol.

Das gewöhnliche Reduktionsprodukt des Nitrobenzols, das Anilin, erhielt Elbs bei der Ausführung der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung als er eine Zinkkathode zur Verwendung brachte. Die Reduktionsflüssigkeit bestand aus 20 g Nitrobenzol, 50 g Schwefelsäure, 200 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, die Stromdichte betrug 10—15 Amp. pro qdm und die Temperatur 40—60°. Dabei trat keine merkliche Auflösung von Zink in der sauren Flüssigkeit ein, als Hauptprodukt der Reduktion fand sich Anilin. Dieses verschiedene Verhalten der Zinkkathode ist nach Elbs dadurch zu erklären, dass das Zink zwar mit der Schwefelsäure reagiert und in gewohnter Weise reduzierend wirkt, im nächsten Moment aber wieder aus dem gebildeten Zinksulfat durch Elektrolyse an der Kathode abgeschieden wird.

Das überraschendste Resultat bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols erhielten L. Gattermann und C. Koppert (Chem. Ztg. 17, 210). Sie benutzten als Lösungsmittel für das Nitrobenzol konz. Schwefelsäure und führten die Elektrolyse mit Platinkathoden durch. Das einzige Produkt der Reduktion war schwefelsaures p Amidophenol. Die Bildung dieses Körpers verläuft nach Gattermann in 2 Phasen: primär entsteht durch Reduktion des Nitrobenzols Phenylhydroxylamin, dieses lagert sich bei Gegenwart der konzentrierten Schwefelsäure aber sofort in Amidophenol um, indem die OH Gruppe am Stickstoff mit dem H Atom in der p. Stellung Platz tauscht.

$$C_6H_5\ NO_2 + 4H = C_6H_5—\overset{H}{N}—OH + H_2O$$

```
     H                         H
   H/\H                    HO\/\H
    | |—NHOH       =         | |\NH2
   H\/                      H\/
     H                         H
```

Gattermann hat im Verein mit seinen Schülern diese Reaktion an einer grossen Reihe von Nitrokörpern geprüft. Es zeigte sich, dass dieselbe mit wenigen Ausnahmen ganz allgemein statthaft und in der That über das Hydroxylaminderivat geht. In manchen Fällen bewirkt die Gegenwart der konz. Schwefelsäure noch weitere Veränderungen des gebildeten Reduktionsproduktes, vielfach entstehen Sulfosäuren, wie schon Arthur A. Noyes und Arthur A. Clement (Ber. d. d. chem. Ges. 26, 900) beim Nitrobenzol selbst gefunden hatten. Beim Arbeiten mit einer Lösung des Nitrobenzols in der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 80—90° erhielten sie Paraamidophenolsulfosäure in 40% der theoretischen Menge.

Die Resultate der Gattermann'schen Versuche, welche in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft niedergelegt sind, sollen im folgenden kurz skizziert werden.

Eine genauere Beschreibung der Versuchsanordnung derartiger Reduktionen und einige weitere Beispiele sind Ber. 26, 1844 angegeben, m Dinitrobenzol ergiebt nicht das erwartete Diamidoresorcin, es entsteht vielmehr o p Diamidophenol, indem nur eine Nitrogruppe in dem bekannten Sinne reduziert wird, die andere dagegen die gewöhnliche Reduktion erleidet. Denselben Körper liefert m Nitroanilin.

Aus o p Dinitrotoluol entsteht Diamidokresol der Formel $C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NH_2)OH$ (1 : 2 : 4 : 5), ebenso aus o Nitro p Toluidin.

Im p Nitro o Toluidin

$C_6H_3\ (CH_3)\ (NH_2)\ (NO_2)$ (1 : 2 : 4)

ist die p Stellung zur Nitrogruppe besetzt, es begiebt sich hier die OH Gruppe in die o Stellung zur Nitrogruppe und es entsteht also dasselbe Diamidokresol wie im vorigen Fall.

m Nitrobenzoësäure wird in regelmässiger Weise zu m Amidosalicylsäure reduziert $C_6H_3\ (CO\ OH)\ (NH_2)\ (OH)$ (1:3:6); m Nitro p Toluylsäure giebt eine Amidokresotinsäure der Formel $C_6H_2\ (COOH)\ (NH_2)\ (CH_3)\ (OH)$ (1:3:4:6). Ebenso lieferte die Nitroterephtalsäure und Nitroisophtalsäure die entsprechenden Amidooxysäuren. Bei der Reduktion der $\alpha_1\ \alpha_3$ Nitronaphthalinsäure

$$\underset{SO_3H}{\overset{NO_2}{C_6H_4}} \text{ entsteht } \underset{SO_2-O}{\overset{NH_2}{C_6H_3}}$$

, es tritt also innere Anhydrifizierung des Sulfoxyls mit dem Hydroxyl durch die Gegenwart der Schwefelsaure ein.

Einen merkwürdigen Reaktionsverlauf zeigt das p Nitrotoluol (Ber. 26, 2810). Das Endprodukt ist nicht etwa ein Amidokresol, sondern Diamidophenyltolylmethan. Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich folgendermassen: In erster Phase entsteht allerdings wieder das Hydroxylaminderivat, da aber die p Stellung durch Methyl besetzt ist, so tauscht die OH Gruppe am Stickstoff mit einem Wasserstoff dieses Methyls Platz, und es bildet p Amidobenzylalkohol. $C_6H_4(CH_3)(NO_2)\ (1:4) \rightarrow C_6H_4(CH_3)(NHOH) \rightarrow HO-CH_2-C_6H_4-NH_2$. Dieser wird unter dem Einfluss der konz. Schwefelsäure mit einem noch unveränderten Molekül p Nitrotoluol kondensiert zu Amidophenylnitro o tolylmethan, welches bei weiterer Elektrolyse die einfache Reduktion zu Diamidophenyltolylmethan erleidet.

$$\begin{matrix} H-O-CH_2-C_6H_4-NH_2 \\ H-C_6H_3\ (CH_3)\ NO_2 \end{matrix} = \underbrace{CH_2{<}\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_3\ (CH_3) \end{matrix}}(NO_2) + H_2O$$

Amidophenylnitroorthotolylmethan.

Von weiteren Nitrokörpern sind folgende untersucht worden (Ber. 27, 1927). Das o Nitrotoluol liefert Amidokresolsulfosäure $C_6H_2\ (CH_3)\ (NH_2)\ (OH)\ (SO_3H)\ (1:2:5:4)$ Aus m Nitrotoluol entsteht

$C_6H_3\ (CH_3)\ (NH_2)\ OH\ (1:3:6)$

und eine Sulfosäure desselben Amidokresols. Nitro p. Xylol ergiebt Amidoxylenol

$C_6H_2\ (CH_3)\ (NH_2)\ (CH_3)\ (OH)\ (1:2:4:5)$.

Halogensubstituierte Nitrokohlenwasserstoffe gehen dieselbe Reaktion ein, und zwar ohne dass gleichzeitig das Halogen eliminiert wird. So entsteht aus m Bromnitrobenzol m Bromamidophenol $C_6H_3\ (NH_2)\ Br\ (OH)\ (1:3:4)$ und Bromnitrotoluol $C_6H_3\ (CH_3)\ (NO_2)\ Br\ (1:2:4)$ liefert Bromamidokresol

$C_6H_2\ (CH_3)\ (NH_2)\ Br\ (OH)\ (1:3:4:6)$.

m Nitrodimethylanilin wird durch Reduktion in Dimethyldiamidophenol

$C_6H_3\ (NH_2)\ (N(CH_3)_2)\ OH\ (1:3:4)$

übergeführt.

o Nitrobenzoësäure liefert in normaler Weise Oxyanthranilsäure, ebenso reagieren die Methyl- und Äthylester derselben Säure. Ganz gleich verhalten sich m Nitrobenzoesäuremethylester, m Nitro p Toluylsäuremethylester und Nitrocuminsäuremethylester.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrozimmtsäure tritt blos Reduktion der NO_2 Gruppe, nicht aber des Zimmtsäurerestes ein. Es entsteht also aus der o Nitrozimmtsäure Amidooxyzimmtsaure $C_6H_3\ (CH=CH-COOH)\ (NH_2)\ (OH)\ 1:2:5$ und aus der m Nitrozimmtsäure unter gleichzeitiger Anhydrifizierung Amidocumarin

$C_6H_4\ (CH=CH-COOH)\ (NO_2)\ (1:3) \rightarrow$
$C_6H_3\ (CH=CH-COOH)\ (CH_2)\ (OH)\ (1:3:6)$

$$\rightarrow H_2N\,C_6H_3{<}\begin{matrix} CH=CH-CO \\ O \end{matrix}$$

Die Reduktion der Nitrosulfosäuren führte Gattermann mit dem in konz. Schwefelsaure gelösten Natronsalz aus. m Nitrobenzolsulfosäure ergiebt so Amidophenolsulfosäure $C_6H_3\ (NH_2)\ (SO_3H)\ (OH)\ (1:3:4)$, und o Nitrotoluol p. Sulfosäure die entsprechende Amidokresolsulfosäure

$C_6H_2\ (CH_3)\ (NH_2)\ (SO_3H)\ (OH)\ (1:2:4:5)$.

Auch bei Nitrochinolinderivaten zeigt sich derselbe Reaktionsverlauf, ana Nitrochinolin wird zu ana Amido-o-oxychinolin

$$\underset{OH}{\overset{NH_2}{\text{(Chinolinring, N)}}}$$

und o Nitrochinolin zu o Amido para oxychinolin

$$\underset{NH_2\ N}{\overset{OH}{\text{(Chinolinring)}}}$$

reduziert.

Ebenso machen Nitroketone der aromatischen Reihe keine Ausnahme. m Nitroacetophenon liefert Amidooxyacetophenon $C_6H_3\ (NH_2)\ (COCH_3)\ (OH)\ (1:3:4)$, m Nitrobenzophenon das analoge Amidooxybenzophenon $C_6H_3\ (NH_2)\ (COC_6H_5)\ (OH)\ (1:3:4)$ und m Nitrophenyl p tolylketon Amidooxyphenyltolylketon $C_6H_3\ (NH_2)\ (COC_7H_7)\ (OH)\ (1:2:5)$.

Während in allen vorhergehenden Fällen niemals die Bildung eines Hydroxylaminderivates direkt bewiesen werden konnte, gelang dies bei der Reduktion von Nitroaldehyden (Ber. 29, 3037). Das sich primär bildende Aldehydophenylhydroxylamin reagiert nämlich sofort mit einem Molekül unveränderten Nitroaldehyds in folgender Weise:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown NHOH\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown NO_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown N \underset{O}{\overset{}{-}} CH - C_6H_4NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Da dieser Körper wieder eine Nitrogruppe enthält, so kann ein weiteres Hydroxylaminderivat entstehen und dieses mit dem Nitroaldehyd reagieren, wodurch hochmolekulare Verbindungen entstehen, wenn die Reaktion nicht rechtzeitig unterbrochen wird. Bei vorsichtig geleiteter Reduktion erhielt Gattermann aus dem p. Nitrobenzaldehyd die dem obigen Schema entsprechenden Verbindungen.

In der Folge konnte Gattermann durch gleichzeitige Zugabe eines Aldehyds bei der Reduktion von Nitrokörpern auch die primären Hydroxylaminderivate in Form ihrer Aldehydverbindungen fassen (Ber. 29, 3040). So erhielt er aus Nitrobenzol und Benzaldehyd bei der Reduktion in Eisessigschwefelsäure $C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\vee}}{N - CH} C_6H_5$, aus o, m und p Nitrotoluol die entsprechenden Körper von der allgemeinen Formel

$$CH_3 - C_6H_4 - \underset{\underset{O}{\vee}}{N - CH} - C_6H_5.$$

Auch die m Nitrobenzoësäure ging die gleiche Reaktion ein und lieferte bei der Reduktion mit Benzaldehydzusatz

$$HOOC - C_6H_4 - \underset{\underset{O}{\vee}}{N - CH} C_6H_5.$$

Bei einer Nachprufung der Gattermann'schen Versuche hatte Elbs (Zts. f. E. 2. 472) aus dem Nitrobenzol neben dem p. Amidophenol immer Anilin gefunden, von dem Gattermann nie etwas erwähnt. Er unternahm daher Versuche, die Anilinbildung möglichst zu verhindern und verwendete zu diesem Zweck Lösungen von Nitrobenzol in Gemischen von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäure verschiedener Konzentrationen. Dabei zeigte es sich, dass die Ausbeute an Amidophenol sich erheblich steigern liess, dass aber auch immer Anilin gebildet wurde. An Nebenproduktion wurden unter diesen Umständen ausser p. Amidophenolsulfosäure auch Acetylderivate dieser Körper infolge der Einwirkung der Essigsäure erhalten. Elbs fand weiter, dass bei Anwendung einer Blei- anstatt einer Platinkathode fast nur Anilin entsteht und schreibt dieses abweichende Verhalten dem Auftreten von Bleischwamm an der Kathode zu, der das Nitrobenzol bei Gegenwart der Schwefelsäure direkt zu Anilin reduzieren könne, ähnlich wie dies mit einer Zinkkathode der Fall ist.

Um die bei der gewöhnlichen Gattermann'schen Reaktion eintretende Anilinbildung zu erklären, nimmt Elbs an, dass die Reduktion ganz oder teilweise über das Azoxybenzol anstatt über das Phenylhydroxylamin führt, so zwar, dass das Azoxybenzol sich zuerst in Oxyazobenzol umlagert und dieses durch Wasserstoffzufuhr in Anilin und Amidophenol zerfällt, im Sinne folgender Gleichungen.

$$\text{I)}\quad 2\, C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\wedge}}{N - N} - C_6H_5 + 3\,H_2O$$

$$\text{II)}\quad C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\wedge}}{N - N} - C_6H_5 = C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - OH$$

$$\text{III)}\quad C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - OH + 4\,H = C_6H_5 - NH_2 + C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

Später (Zts. f. E. 3. 48) hat Elbs nach experimenteller Prüfung diese Vermutung als unrichtig befunden, eine andere Erklärung für die Entstehung des Anilins aber vorläufig nicht geben können.

(Forts. folgt.)

REFERATE.

Elektrolitische Gewinnung von Chlor. (L'Industrie Electro-Chimique 1898. 74.

E. J. Hunt und Ed. F. Watson gehen bei der Herstellung von Chlor vom Eisenchlorür aus und verwenden dabei zunächst unterchlorigsaures Natron oder Kalk in der Weise, dass sie eine Losung dieses Salzes mehrere Tage lang in grossen Holzgefässen mit Eisenabfällen und Salzsäure stehen lassen, dieselbe dann mit einem Überschuss aus Eisen in eisernen Behaltern erwärmen, bis eine vollständige Umwandlung des Eisenchlorids in Chlorür stattgefunden hat und die Säure gänzlich neutralisiert ist. Die erhaltene Losung wird hierauf bis auf eine Dichte von 1,4 konzentriert und der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die zu diesem Zweck benutzten Elektrolyseure bestehen aus rechtwinkligen Kufen aus Pitchpine-Holz, welche durch porose Scheidewände in Abteilungen geteilt sind. Diese Scheidewände werden durch Querleisten in ihrer Lage festgehalten; die oberen Ränder derselben sind etwas niedriger als die der Kufen angeordnet. Die Zellen besitzen einen holzernen Boden und sind mit einem Deckel, an welchem ein Auslassrohr für das sich entwickelnde Chlorgas angebracht ist, verschlossen. Sämtliche Ecken und Kanten der Bottiche sind mittels eines aus Theer oder Guttapercha hergestellten Kittes wasserdicht gemacht. Die Zellen enthalten eine Alkalichloridlosung, in welche Anoden aus Retortenkohle eintauchen. In die anderen Abteilungen bringt man die Eisenchlorürlösung und die Kathoden, welche letzteren aus einer Anzahl Eisenblechscheiben zusammengesetzt sind. Auf diesen schlägt sich das unter der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgeschiedene Metall nieder. Die Dichte der Eisenlosung darf niemals unter 1,2 sinken.

Über die Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrolytischem Wege. (R. Hammerschmidt und Joh. Hess. (Nach frdl. einges. Broschüre und Chem.-Ztg. 1898. 14.

Wenn auch die elektrolytische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff mit zu den ältesten Versuchen der Elektrochemie gehört, so hat sich doch diese Methode zur industriellen Gewinnung der beiden Gase noch nicht eingebürgert. Wasserstoff wurde auf rein chemischem Wege durch Auflösen von Metallen in Säuren gewonnen. Bei der Herstellung von Sauerstoff ging man gewöhnlich von der atmosphärischen Luft, als dem billigsten Rohmateriale, aus und zwar in der Weise, dass der Sauerstoff der Luft zunächst chemisch gebunden und dann wieder frei gemacht wurde; auch seine physikalischen Eigenschaften sind zur Trennung von Stickstoff benutzt worden. Alle diese Darstellungsarten haben jedoch den Nachteil, dass sie kein ganz reines Produkt geben und immer noch etwas Stickstoff zurück behalten; so enthält der von der Brin's Oxygen Company nach dem Bariumsuperoxydverfahren hergestellte Sauerstoff nur 90 % Sauerstoff, der nach dem Verflüssigungsverfahren von Linde gewonnene soll sogar nur 75 % enthalten, dabei erfordert jeder cbm des Gases einen Energieaufwand von 1—3 Pferdekraftstunden. Zur Gewinnung chemisch reinen Gases in geringeren Mengen ist die elektrolytische Zersetzung am vorteilhaftesten, wenngleich der Aufwand an Energie bei der Lösung der chemischen Verbindungen von Wasserstoff und Sauerstoff bedeutend grosser ist. Zur Gewinnung grosser Mengen des Gases ist allerdings dieser Weg mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, und das mag die Ursache dafür gewesen sein, dass die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff im Grossen so lange Zeit nicht in Aufnahme gekommen ist, denn es war bis vor Kurzem nicht gelungen, so grosse Apparate zu konstruieren und sie so betriebssicher zu bauen, dass sich technisch verwendbare Mengen des einen oder des anderen Gases damit erhalten liessen.

Die Vorschläge und Patente, die sich auf eine elektrolytische Gewinnung von Sauerstoff beziehen, konnen in zwei Gruppen geteilt werden. Erstens in solche, bei denen eine gleichzeitige aber getrennte Entwickelung beider Gase von statten geht, und zweitens in solche, bei denen nur Sauerstoff gewonnen wird. Bei diesen letzteren Verfahrungsarten wird das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch Depolarisation gebunden oder aber, man umgeht die Wasserzersetzung, indem man statt des Wasserstoffes die Abscheidung eines Metalles vornimmt.

Da bei dieser zweiten Gruppe aber eine Bildung von Knallgas sich nicht ganz sicher vermeiden lässt und ferner die Wartung und Beaufsichtigung eine nicht unbedeutende Rolle spielen würden, so besitzen diese Methoden der Sauerstoffgewinnung wenig praktischen Wert.

Selbst die Herstellung des Sauerstoffs durch Zersetzung von Metallsalzen ist wenig aussichtsvoll, denn die Gewinnung des Sauerstoffs durch Elektrolyse der Kupfersulfatlaugen, welche hierbei am meisten in Betracht kommen konnen, dürfte sich wenig rentieren, weil der Überpreis des elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfers zu dem im Sulfat enthaltenen zu gering ist.

Sehr naheliegend ist die Vermeidung der Wasserstoffentwickelung durch Anwendung depolarisierender Elektroden. Dr. Coehn schlägt als Depolarisator Akkumulatorenplatten aus Blei vor; der Strom, welcher den Sauerstoff entwickeln soll, ladet gleichzeitig die Akkumulatorenplatten und auf diese Weise kann ein Teil der Gesamtenergie wieder nutzbar verwendet werden. Auch die Verwendung von Kupferoxydelektroden ist in Vorschlag gebracht worden. Die Ersparnis an Energie (30—70 %) gegenüber den unloslichen Elektroden wird aber hierbei aufgewogen durch ihre Empfindlichkeit und namentlich dadurch, dass das Arbeiten mit stark alkalischen Lösungen für das Personal sehr lästig ist.

Alle diese Vorschläge, sowie eine ganze Reihe anderer, die sich auf die Konstruktionen von Apparaten zur gleichzeitigen aber getrennten Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff beziehen,

haben sich keinen Eingang in die Praxis verschaffen können. Erst durch die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. ist die elektrolytische Wasserzersetzung im Grossen in Anwendung gelangt und die Apparate arbeiten mit gutem Erfolge. Sie sind für eine Stromstärke von 200 Ampère und eine Spannung von 2,7—2,8 Volt gebaut. Sie bestehen nur aus Eisen und Hartgummi und fassen 50—60 Liter Ätznatronlange. Eine Wärmezufuhr von aussen ist nicht notwendig, da die Temperatur von 60° durch den Strom aufrecht erhalten wird.

Die Apparate zeichnen sich den bisher vorgeschlagenen gegenüber durch unbedingte Betriebssicherheit aus, ferner durch die geringen Anforderungen, die sie an Wartung stellen. Ein besonderer Vorzug dieser Apparate besteht darin, dass man jede Elektrode nebst den dazu gehörigen Gasauffangvorrichtungen bequem auswechseln kann, während der Apparat im Gange ist.

Nach den ausgeführten Anlagen ergaben sich die Kosten des durch Elektrolyse gewonnenen Sauerstoffs bezw. Wasserstoffs wie folgt:

Anlagekosten:

Dampfmaschinenanlage, betriebsfähig montiert	25000 M.
Dynamo- und Bäderanlage, betriebsfähig montiert	48000 „
Gebäudeanlage ca. 240 qm, betriebsfähig montiert	12000 „
	85000 M.

Bei rund 90 effektiven Pferdestärken oder 60 Kilowatt können in 24 Stunden 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff erzeugt werden.

Die täglichen Betriebskosten belaufen sich dann für

Kohlen zum Betriebe der Dampfmaschine	54 M.
Oel-, Putz- und Schmiermaterial	9 „
Löhne	18 „
Reparaturen und Erneuerungen	6 „
Amortisation der Anlagekosten	14 „
10 proz. Verzinzung der Anlage	29 „
100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff kosten also	130 M.

Bei geringerer Produktion belaufen sich die Kosten für 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff, wenn der Strom einer schon vorhandenen Kraftanlage entnommen wird, wie folgt:

22 Pferdekraftstunden	0,88 M.
Amortisation	0,20 „
Reparaturen und Erneuerungen	0,10 „
Wartung der Anlage ungefähr	0,15 „
Kosten von 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff excl. Verzinsung	1,23 M.

Um wieviel billiger sich die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff gegenüber der auf gewöhnliche Weise gewonnenen Gase stellt, geht aus folgenden Zahlen hervor.

1 cbm Wasserstoff auf rein chemischem Wege erzeugt, kostet

3 kg Zink à 0,40 Mk.	1,20 M.
6 kg konzentrierte Schwefelsäure à 0,15 M	0,90 „
	2,10 M.

Die gleiche Menge Wasserstoff elektrolytisch hergestellt kostet einschliesslich 10 prozentiger Verzinsung 0,65—0,80 M.

Die Kosten der Calcium-Carbid-Darstellung.
(Zeitschr. Brl. W. 1898, 13.)

Nimmt man Braunkohle als Brennstoff (1 kg erzeugt 3 kg Dampf) und Kompounddampfmaschinen als Betriebskraft, bei einem durchschnittlichen Dampfverbrauch von 12 kg per PS, so werden täglich bei 24stündigem Betriebe von 2000 PS

$$\frac{12.2000.24}{3} = 192\,000 \text{ kg} = 192 \text{ t verbrannt}$$

Bei einem Preise von 3 Mk. per t = 576 Mk. und in 350 Arbeitstagen 201 600 Mk.

Bei Steinkohlenfeuerung (1 kg erzeugt 8 kg Dampf)

$$\frac{12.2000.24}{8} = 72 \text{ t}$$

Die Tonne zu 9 Mk. gerechnet ergäbe 226 800 Mk.

Eine Wasserkraft kostet unter normalen Verhältnissen 50 Mk. per PS und Jahr, folglich die gleiche Kraft wie oben, 100 000 Mk.

Bei einer bestimmten Wasserkraft, die für ein grosses Carbidwerk ausgebaut wird, kostet die PS pro Jahr nur 20 Mk., die gleiche Kraft wie oben also nur 40000 Mk.

Aus obigen Zahlen für die Krafterzeugung, die wir dem »E. A.« entnehmen, soll aber keineswegs der Beweis hergeleitet werden, dass Carbidwerke mit Dampfbetrieb unrentabel sind; sie werden nur von den Carbidwerken mit Wasserkraft hinsichtlich der Rentabilität weit überflügelt. Carbidwerke mit Wasserkraft sollten niemals mit einer geringeren Kraft als 2000 PS angelegt werden.

Die Gesamtkosten eines Carbidwerkes mit Dampfbetrieb von 2000 PS werden sich ohne Brennmaterial, Gebäude, Grund und Boden auf ca. 620 000 Mk. stellen, wobei 260 000 Mk. für die elektrische Einrichtung, 310 000 Mk. für Dampfmaschinen und Kessel- mit Zentralkondensation und 50 000 Mk. für Fundamente, Montage und Schornsteine gerechnet sind. Die Baulichkeiten mit Grunderwerb dürften 40 000 Mk. nicht überschreiten. Rechnet man sodann noch 40 000 Mk. für Laboratorium, Zerkleinerungsanlage, Kalköfen und Werkzeuge inkl. Beleuchtung und Heizungsanlage, so ergiebt sich die Summe von rund 700 000 Mk. als einmalige Ausgabe.

Die laufenden Jahresausgaben werden in rohen Ziffern und nach praktischen Erfahrungen zusammen etwa 260 000 Mk. betragen, das Brennmaterial bei Verwendung von Braunkohlen rund 200 000 Mk., bei Steinkohlen 225 000 Mk., zusammen also 460 000 bezw. 485 000 Mk. jährliche Gesamtunkosten. Die Einnahme pro Jahr beträgt bei der täglichen Produktion von 7 t und 350 Arbeitstagen à 24 Stunden unter Zugrundelegung eines Preises von 350 Mk. pro Tonne Carbid 7.350.350 = 857 500 Mk., sodass ein Reingewinn von 397 500 bezw. 372 500 Mk. verbleibt. Bei einem Betriebskapital von 500 000 Mk. und obigen 700 000 Mk. Anlagekapital würde somit eine Dividende von 29 pCt. verfügbar sein, die sich jedoch nach Rücklage der Tantièmen, Reserven etc. auf vielleicht 15 pCt. ermässigen würde.

Ziehen wir nun die Wasserkraft heran. Die Gesamtkosten für die Errichtung des Carbidwerks inkl. Grunderwerb und Gebäude und dem Ausbau der Wasserkraft werden mit 90 000 Mk. nicht zu gering gerechnet sein und die Jahresausgaben werden 250 000 Mk. nicht überschreiten. Der jährliche Ertrag des Werkes beträgt bei 7 t Tagesproduktion 350 (Selbstkosten ca. 140 Mk.) 857 500 Mk., demnach der Reingewinn 857 000 − 350 000 Mk. = 507 000 Mk., was bei einem Betriebskapital von 300 000 Mk. und 900 000 Mk. Anlagekapital eine

Dividende von 59 pCt. ergeben würde, die nach Rücklage der Reserve und Tantièmen auf vielleicht 35 bis 40 pCt. zu ermässigen wäre. Klug ist es, wenn man solchen günstigen Erträgnissen stets recht grosse Rücklagen macht und nur eine mässige Dividende von etwa 10—15 pCt. zur Ausschüttung bringt.

Es muss darauf geachtet werden, das Kalk und Kohle in unmittelbarer Nähe oder doch von weiteren Entfernungen zu so mässigen Frachttarifen zu haben ist, dass die Transportkosten ohne grossen Belang bleiben. Der Selbstkostenpreis für 1 kg Carbid schwankt in grossen Betrieben nach dem heutigen Stande der Carbidtechnik zwischen 11 und 21 Pf. Zieht man den heutigen Verkaufspreis in Betracht, so hat man das klarste Bild von der Rentabilität der Carbidfabrikation.

Als elektrische Kraft ist mit nahezu gleichem Erfolge Gleich-, Wechsel- oder Drehstrom zu verwenden. Gleichstrommaschinen werden jedoch in der Anschaffung teurer. Die komplette elektrische Einrichtung ohne Oefen, ohne Montage und Leitungen etc. wird sich für eine Anlage von 200 PS ziemlich genau auf etwa 130 000 Mk. stellen, die Oefen schwanken je nach Konstruktion zwischen 20 000 — 36 000 Mk., die Zerkleinerungsanlage wird etwa 15 000 Mk. kosten. Die Installation der Anlage inkl. der Leitungen, der Schaltinstrumente, Elektromotoren, Kalköfen etc. wird etwa 100 000 Mk. betragen, so dass eine Gesamtsumme von 260 000—276 000 Mk. entsteht für den inneren Teil der Anlage. Die Turbinen werden etwa 60 000 Mk. kosten; der Ausbau der Wasserkraft entzieht sich der Schätzung.

Auch auf den Elektroden-Abbrand muss Wert gelegt werden. Es ist bekannt geworden, dass der Leiter der Niagara-Carbidwerke, E. F. Price, die Lebensdauer der Elektroden um das Vierfache zu verlängern vermag. Obgleich man dieser Nachricht sehr skeptisch gegenüber stehen muss, so ist es doch Thatsache, dass eine grosse deutsche elektrotechnische Firma einen um mehr als die Hälfte geringeren Elektroden-Abbrand wie bisher in ihren elektrischen Oefen garantierte. Was dieses Faktum bedeutet, geht aus dem Umstand hervor, dass man bisher per Tonne Carbid je nach der Güte der Elektrode und der Ofenkonstruktion für 15 bis 40 Mk. Elektrodenkohlen bedarf. Für die oben erwähnte Anlage von 2000 PS stellt dies eine tägliche Ersparnis von weit über 100 Mk. dar.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Umkehrbares galvanisches Element mit zweiteiligem Gefässe. — Richard Robert Moffatt in Brooklyn. D. R. P. 96766.

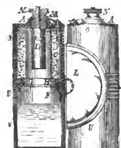


Fig. 80.

Die leicht auswechselbare Kohlenelektrode *C* des durch Umkehren des Batteriegefässes in Betrieb zu setzenden Elements wird in der oberen Gefässhälfte *O* durch den einspringenden Rand *F* der unteren Gefässhälfte *U* in Verbindung mit dem winkelförmigen Ring *G* und dem Dichtungsring *H* gehalten. Beide Gefässhälften sind durch den mit Schraubengewinde versehenen Kupplungsring *B* mit einander verbunden. Die Einführungsoffnung für die Zinkelektrode *D* wird durch den Dichtungsring *M*, welcher durch Anziehen der Mutter *N* zwischen der metallenen Unterlagsscheibe *A* und der Elektrode *D* breit gedruckt wird, flüssigkeitsdicht verschlossen. Die Kupplungsringe mehrerer Elemente können mit einander durch geeignete Zwischenglieder *E* und *I* verbunden und an diesen die Haltevorrichtung *K* wie die elektrische Lampe *L* befestigt werden.

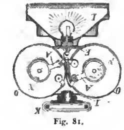


Fig. 81.

Elektricitätszähler und Ladungs- bezw. Entladungsmesser, begründet auf elektrische Endosmose. — Ludwig Strasser in Hagen i. W. D. R. P. 96822.

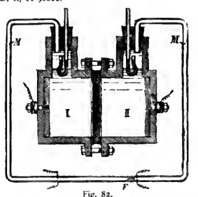


Fig. 82.

Der Zähler arbeitet mit einem Tropfen oder Faden *F*, der in einer Rohre *M*, welche die beiden Abteilungen

I und *II* der osmotischen Zelle verhindert, verschiebbar ist und hierdurch auf elektrischem Wege des Zählwerk periodisch in Gang setzt. Hierbei wird die Richtung des die Zelle durchfliessenden Stromes jedesmal umgekehrt. Wird der Zähler als Lade- oder Entlademelder für Sammelbatterien benutzt, so wird bei jedem Stromschluss durch den verschiebbaren Tropfen ein Signal in bekannter Weise ausgelöst.

Herstellung von Bleigittern für Sammlerplatten. — Albrecht Heil in Fränkisch-Crumbach. D. R. P. 97104.

Das aus bienenwabenartigen Zellen bestehende Bleigerüst erhält durch Bearbeitung seiner Aussenflächen mittelst gekörnter oder geripptter Walzen an den einzelnen Zellen vorspringende Ränder, um der wirksamen Masse einen besseren Halt zu gewähren.

Diaphragma für elektrolytische Apparate. — James D. Darling und Charles Leland Harrison in Philadelphia. D. R. P. 97166.

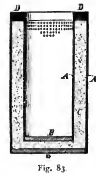


Fig. 83.

Um für die schmelzflüssige Elektrolyse Diaphragmen zu erhalten, die weder von dem Elektrolyten, noch von seinen Zersetzungsprodukten merklich angegriffen werden, werden die hierzu zu verwendenden Materialien (Magnesia, Calciumoxyd, Bariumoxyd oder ein Gemenge derselben) im elektrischen Ofen geschmolzen, die glasartigen Oxyde, die fast unangreifbar geworden sind, werden zerkleinert und als Füllung für die Diaphragmenbehälter benutzt. Eine besonders zweckmässige Anordnung derselben stellt die nebenstehende Figur dar. *A A* sind zwei durchlochte in einander gehängte Eisenblechbehälter mit vollem Boden *B B*. Der Zwischenraum *C* zwischen den beiden Behältern wird mit dem verglasten und gekörnten Oxyde ausgefüllt und das Ganze sodann durch einen Ring *D* geschlossen.

Regenerierbares galvanisches Element mit Brompentachlorid als Elektrolyt. — Charles Théryc in Marseille. D. R. P. 97539.

Als Elektrolyt wird wegen seines hohen Chlorgehaltes Brompentachlorid benutzt, das in einem geschlossenen Gefässe mit einer aus Zink, Eisen oder einem anderen, der chemischen Verbindung mit Chlor fähigen Metall oder Metalloide bestehenden negativen Elektrode und einer von Kohle oder zweckmässiger von Platin oder einem mit Platin überzogenen Metalle gebildeten positiven Elektrode untergebracht ist. Um im Zustande der Ruhe einen Verbrauch des Elements zu verhindern, empfiehlt es sich, mit dem Batteriebehälter einen zweiten, von diesem absperrbaren Behälter zur Aufnahme des Brompentachlorids zu verbinden, aus welchem letzteres beim Arbeiten der Batterie in den, Wasser und die beiden Elektroden enthaltenden, Batteriebehälter durch ein am Boden des Behälters mündendes Rohr tritt. Das erschöpfte Element kann durch Hindurchleiten des elektrischen Stromes wieder belebt werden. Das hierdurch von neuem gebildete Brompentachlorid wird durch Erwärmung des Batteriegefässes durch ein zweites, weit in den Aufnahmebehälter hineinragendes, absperrbares Rohr in diesen getrieben.

Verfahren zum Ueberziehen von Aluminium mit anderen Metallen. — Ernest Quintaine, Clément Lepsch und Gaston Weil in Paris. D. R. P. 97580.

Die gebräuchlichen Galvanisierungsbäder für Aluminium erhalten einen Zusatz aus der Klasse der Kohlenhydrate, vorzugsweise Rohrzucker, Invertzucker, Maltose, Lactose.

GESCHÄFTLICHES.

Elektrische Licht- und Kraftanlage Aktien-Gesellschaft. Die Gesellschaft hat im ersten Geschäftsjahre vom 2. Dezember 1897 bis 30. September 1898 einen Reingewinn von 795572 Mk. erzielt. Hiervon sollen 10 pCt. an den Reservefonds mit 79557 Mk. abgeführt und 5 pCt. pro rata temporis an Dividende auf das eingezahlte Kapital mit 783807 Mk. verteilt werden. Die Gesellschaft ist zu dem Zweck errichtet, Unternehmungen auf dem Gebiete der angewandten Elektrotechnik, insbesondere der Beleuchtung, Kraftübertragung, des Transportwesens und der Elektrochemie zu betreiben und zu finanzieren. Das Aktienkapital beträgt 30 Millionen Mark, von denen 18¼ Millionen bisher eingezahlt sind. Nach dem Bericht hat die eigentliche Geschäftstätigkeit kaum mehr als sechs Monate umfasst, deshalb sei der Teil des Grosse-Kapitals noch am Jahresschluss als verzinsliches Bankguthaben angelegt gewesen. Von den zahlreich angebotenen Geschäften auf elektrotechnischem Gebiete hat die Gesellschaft nur einige ausgewählt. Die Gesellschaft hat im ersten Jahre Aktien der Wiener Tramway-Gesellschaft sowie 5 Millionen Mark Aktien von Siemens u. Halske Aktiengesellschaft erworben. Ferner beteiligte sie sich mit 1250000 nom. Mk. an der Brasilianischen Elektrizitätsgesellschaft Berlin, welche die 65 Kilometer lange Strecke der Pferdebahn Villa Izabel in Rio de Janeiro zur Umwandlung in elektrischen Betrieb erworben hat und in jener Stadt auch die Konzession für den Bau eines Telegraphennetzes besitzt.

ALLGEMEINES.

Internationale Ausstellung Elektrizität-Seiden-Industrie in Como 1899. Im nächsten Jahre wird es gerade ein Jahrhundert, dass die Volta'sche Säule erfunden wurde, und Como, die Vaterstadt Alexander Volta's beabsichtigt dieses Ereignis, welchem die wichtigsten Entdeckungen und Erfindungen dieses Jahrhunderts ihren Ursprung verdanken, würdig zu feiern.

Es wurde daher beschlossen, vom 15. Mai bis 15. Oktober 1899 eine Internationale Elektrizitäts-Ausstellung abzuhalten, welcher sich eine andere — die Seiden-Industrie betreffend — anschliesst.

In einem Kongress von Elektrotechnikern und Gelehrten werden die neuesten Fortschritte in dieser Wissenschaft und deren Anwendungen hervorgehoben und Gelegenheit zu fruchtbaren Erweiterungen geboten.

An dem Erfolge einer Ausstellung für Elektrizität in Italien, wo durch die Fülle an hydraulischer Kraft, die elektrischen Anwendungen in den letzten Jahren eine so grosse Ausdehnung genommen, kann nicht zu zweifeln sein, und dies um so mehr, wenn man in Betracht zieht, dass die speziellen Anwendungen auf die Seiden-Industrie in Como, wo diese Industrie sehr alte Traditionen hat und wo dieselbe täglich im raschesten Fortschritt begriffen ist, vom höchsten Interesse sein müssen.

Um die Aussteller soviel als möglich zu ermutigen, hat die Stadt Como eine Geldsumme von £ 10 000 als Prämien für neue Erfindungen zur Verfügung gestellt und wird die Art und Weise der Verteilung dieser Prämien noch besonders bekannt gemacht.

Indem wir unserer Ausstellung die allerbesten wissenschaftlichen und industriellen Resultate wünschen, lassen wir hier unten das Elektrizitäts-Programm folgen.

Ehren-Gruppe: Die Erfindung Volta's aus seinen Apparaten erläutert. — Bibliographie. — Manuskripte (Handschriften). — Autographien (Urschriften). — Porträts. — Denkmünzen. — Persönliche Gegenstände. — Gruppe I: Geschichte der Elektrizität während eines Jahrhunderts: Dokumente, Publikationen, Manuskripte, Zeichnungen. — Maschinen-Projekte und elektrische Einrichtungen und Uebertragungen von elektrischer Energie. — Gruppe II: Die Elektrizität in der Unterweisung: Modelle, Apparate und Instrumente, welche zu didaktischen Zwecken gebraucht werden. — Apparate zur Messung, zur Kontrolle und zur Verteilung der elektrischen Ströme. — Elektrische Meteorologie. — Gruppe III: Elemente und Akkumulatoren. — Gruppe IV: Dampfkessel und Motoren: Wasser-, Gas-, Petroleum- und Windmotoren. — Transmissionen und Accessorien für Anlagen zur Erzeugung der elektrischen Ströme. — Gruppe V: Dynamomaschinen. — Alternatoren. — Transformatoren. — Elektrische Motoren und ihre Anwendungen auf die Antriebsmaschinen. — Gruppe VI: Oberirdische, unterirdische und unterseeische elektrische Leitungen nebst ihren Accessorien. — Isolierungs- und Sicherheitsapparate. — Mittel und Vorschläge, um persönlichen Verletzungen vorzubeugen. — Gruppe VII: Elektrische Beleuchtung: Bogenlampen und Glühlampen; Ergänzungsapparate. — Lampen mit tragbaren Akkumulatoren. — Lampenträger und Schirme (Reflectoren). — Projektionsapparate. — Leuchtthürme (Feuerthürme). — Gruppe VIII: Anwendung der Elektrizität bei der Zugkraft und den Propulsoren. — Gruppe IX: Die Elektrizität in der Telegraphie und in der Telephonie. — Signalapparate und Fernzeichengeber vermittelst der elektrischen Ströme. — Elektrische Schwingungsapparate und Ertöner. — Radiographie. — Gruppe X: Anwendung der Elektrizität in der Hüttenkunde, in den chemischen und extraktiven Gewerben — Thermische Anwendungen. — Galvanoplastik. — Anwendungen der Elektrizität bei den Minen und den Kriegsvorrichtungen. — Gruppe XI: Die Elektrizität in der Therapie. — Gruppe XII: Sonstige verschiedene Anwendungen.

Umwandlung bestehender oder angemeldeter österreichischer Patente in Patente nach dem neuen Gesetz. Infolge vieler an uns ergangener Anfragen, deren einzelne Beantwortung unmöglich ist, teilen wir folgendes mit: Das neue Patentgesetz räumt den Patentbesitzern das Recht ein, ihre nach dem alten Gesetz erteilten oder angemeldeten Patente in Patente nach dem neuen Gesetz umzuwandeln, zu welchem Behufe der Patentinhaber unter Vorlage der nach Vorschrift angefertigten Zeichnungen und Beschreibungen rechtzeitig bei dem Patentamte um Umwandlung ansuchen muss.

Unter den Vorteilen, die das neue Patentgesetz dem Patentinhaber bietet, beruht der wichtigste in der Erhöhung des Wertes des Patentes, indem der Patentgegenstand auf Neuheit geprüft und Zeichnung und Beschreibung, welche der Patentanmeldung zu Grunde liegen, zur Wahrung der Interessen anderer öffentlich ausgelegt werden, wodurch die Neuheit konstatiert und die Rechtsgiltigkeit des auf Grund der vorgelegten Unterlagen erteilten Patentes, soweit dem Patentamte Material vorliegt, dargethan wird. Einem Angriff dieser Rechtsgiltigkeit kann ferner leichter begegnet werden, als bei Annullierungsklagen wegen Mangel an Neuheit etc., im Gegensatz zum alten Patentgesetz mehrere Instanzen vorgesehen sind, wodurch der Patentinhaber seine Rechte besser zu wahren imstande ist.

Von grosser Bedeutung ist dann noch der Vorteil, der darin liegt, dass dem Patentinhaber nach dem neuen Gesetze ein ungleich grösserer Schutz gegen Nachahmung oder Eingriff in seine Patentrechte gewährt wird, als durch das alte Gesetz. Auf Grund der Eingriffsklage wird der Geklagte, nach stattgehabtem Beweise des wissentlich begangenen Eingriffs, zu einer Strafe von ö. W. fl. 500—2000, die eventuell mit einer Arreststrafe von drei Monaten bis zu einem Jahre verbunden werden kann, zur Entschädigung des Klägers, zur Veröffentlichung des Urteils und zum Kostenersatz verurteilt. Auch infolge eines unwissentlich begangenen Eingriffs kann der Uebertreter zur Schadloshaltung und Herausgabe der Bereicherung herangezogen werden.

Der wissentlich begangene Eingriff in ein nach dem neuen Gesetze erteiltes Patent qualifiziert sich also als ein Betrug und wird als solcher geahndet, während der Schutz, welcher einem nach dem alten Gesetze erteilten Patente gewährt wird, nicht dieselbe energische Verfolgung des Uebertreters gestattet.

Nach den vorstehend in den Hauptzügen angegebenen Vorteilen, die ein neues Patent vor einem gemäss dem alten Gesetze erteilten Patente besitzt, muss allen Patentinhabern angeraten werden, wertvolle Patente in solche nach dem neuen Gesetze umzuwandeln, um so mehr, als die Kosten für diese Umwandlung geringe sind und sich nur auf die Anfertigung der vorgenannten Gesuchsunterlagen erstrecken. Genauere Auskunft erteilen die besseren Patentbureaus.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1897. Jahrgang 1—XXV, bearbeitet von R. v. Wagner. Fortgesetzt von Prof. Ferd. Fischer in Göttingen. XLIII. oder neue Folge XXVIII. Jahrgang. Mit 250 Abbildungen. Leipzig 1898. Verlag von Otto Wigand. Preis M. 24.

Gleich seinen Vorgängern enthält auch dieser neue Jahrgang des »Jahrbuches« eine vorzügliche Zusammenstellung alles dessen, was auf dem Gebiete der chemischen Technologie im Jahre 1897 geleistet worden ist. Die Auswahl des Stoffes ist mit grossem Geschicke getroffen, und es ist dem Herausgeber glänzend gelungen, Wichtiges von Unwichtigem zu scheiden. So finden wir in dem neuen Jahrgange alle die Vorzüge wieder, welche seine Vorgänger auszeichneten und durch welche sich das Werk in den Kreisen der technischen Chemiker seine Beliebtheit errungen hat. Die jedem Absatz hinzugefügte Gewerbestatistik sowie das Verzeichnis der neuen Bücher nebst kurzer Besprechung derselben werden eine für weite Kreise willkommene Beigabe sein.

Was unser engeres Fachgebiet, die »Elektrochemie« (S. 341—419), anbetrifft, so hat die Bearbeitung dieses Kapitels gegenüber derjenigen im Vorjahre entschieden Fortschritte gemacht; das Gebiet ist weiter und freier gefasst und auch die Litteratur ist besser berücksichtigt, wennschon hier eine gewisse Einseitigkeit nicht zu verkennen ist, da in der Hauptsache nur eine deutsche Zeitschrift, sowie die Patentlitteratur (meist n. Zeitschr. f. angew. Chemie) angezogen ist; die beiden französischen Spezialzeitschriften auf elektrochemischem Gebiete, sowie ein grosser Teil der englischen und amerikanischen Original-Litteratur ist überhaupt nicht berücksichtigt. Und doch müssen wir uns gestehen, dass speziell auf dem Gebiete der elektrochemischen Technologie die ausländischen Anlagen und Betriebe für Deutschland des Studiums wert sind. Da aber, wie erwähnt, dieses Kapitel trotzdem unverkennbare Fortschritte gemacht hat und für Viele Neues und Wissenswertes bringen dürfte, so zweifeln wir nicht, dass es im nächsten Jahre, wenn eine noch umfassendere Berücksichtigung der Litteratur stattgefunden hat, ganz auf der Höhe der Zeit stehen wird.

Gross, Dr. Theodor, Privatdozent, **Robert Mayer und Hermann v. Helmholtz. Eine kritische Studie.** Berlin W. 1898. Fischers technolog. Verlag M. Krayn. Preis M. 4.50.

Das Verhältnis von Robert Mayer zu H. v. Helmholtz ist ein dunkler Punkt in der Geschichte der Physik, der dringend der Klärung bedarf. Je weiter die Zeit vorschreitet und in demselben Masse, in welchem diejenigen Zeitgenossen dieser beiden Forscher, welche die historische Entwicklung der Entstehung des Prinzips der Erhaltung der Energie miterlebten, aussterben, wird auch der wahre Sachverhalt verdunkelt, in demselben Masse werden einzelne Momente vergessen werden, und es wird daher dem späteren Geschichtsschreiber schwer fallen, hier Klarheit zu schaffen. Der Verfasser vorliegenden Werkes hat sich nun bemüht, alle Thatsachen für und wider kritisch zu beleuchten. Ohne hier uns auf die eine oder die andere Seite stellen zu wollen, sei nur rein sachlich erwähnt, dass von seiten desselben die auf das Prinzip der Erhaltung der Energie sich beziehenden physikalischen Hauptschriften von R. Mayer und H. v. Helmholtz, welche dasselbe zuerst allgemein begründeten, einer eingehenden Würdigung unterzogen wurden. Eine solche ist trotz allem, was über den Gegenstand geschrieben wurde, noch niemals unternommen worden, und sie führte daher zu neuen Gesichtspunkten in der Beurteilung der beiden berühmten Forscher. Im Anschluss an die kritischen Erörterungen entwickelt der Verfasser über mehrere Fragen von allgemeiner Bedeutung seine eigenen Gedanken. Auch das persönliche Verhalten von H. v. Helmholtz zu R. Mayer wurde am Schluss erörtert, und zwar auf Grund sämtlicher vorhandener Aeusserungen H. v. Helmholtz's. Bisher hat man sich damit begnügt, hierüber Einzelheiten herauszugreifen, wodurch eine einseitige Darstellung entstand, während der Verfasser sich bemühte, den Sachverhalt auf Grund jahrelangen eingehenden Studiums und eines reichlichen Materials klar zu legen. Eine Studie über eine für die Geschichte der Wissenschaft so wichtige Frage dürfte wohl jedermann interessieren, weshalb wir auf das Erscheinen dieses Werkes aufmerksam zu machen nicht unterlassen wollen.

Tafel zu: E. Jahr: Über die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stromes und des Magnetismus auf Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten.

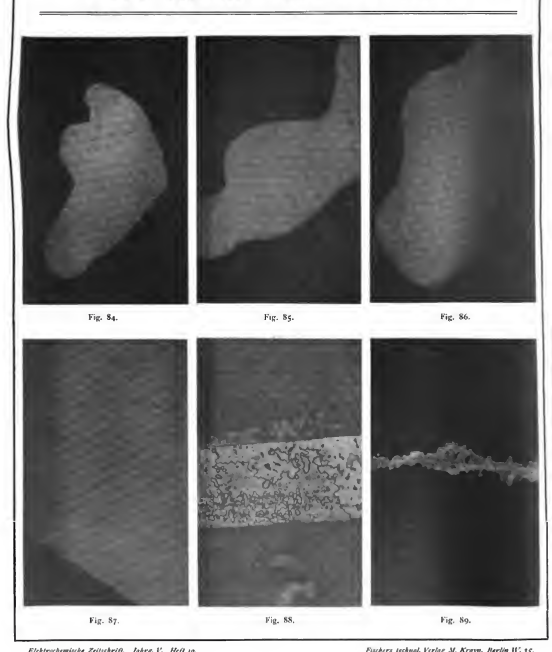


Fig. 84. Fig. 85. Fig. 86.

Fig. 87. Fig. 88. Fig. 89.

Fischers technol. Verlag M. Krayn, Berlin W. 35.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 10. 1. Januar 1899.

ÜBER DIE GLEICHARTIGKEIT GEWISSER CHEMISCHER WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES UND DES MAGNETISMUS AUF BROMSILBER-GELATINE-TROCKENPLATTEN.

Von *Emil Jahr.*

Mit einer Tafel.

Schaltet man in den Kreis einer galvanischen Leitung an irgend einer Stelle chemisch verschieden zusammengesetzte Körper ein, so werden viele von ihnen, wie bekannt, durch den Strom in ihre näheren Bestandteile zerlegt, die sich an den in den Körpern befindlichen Enden (Polen) der Stromleitung ausscheiden; dagegen bleiben die Körper an allen Stellen zwischen den Enden der Leitung völlig unverändert.[1]) Hittorf[2]) hat gefunden, dass bei sehr grossen Stromdichten in einer Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol auf der Bahn des Stromes grün phosphoreszierende Gasblasen aufsteigen, die, wie Wiedemann[3]) bemerkt, indessen nicht von einer elektrolytischen Leitung herrühren, sondern aus Zersetzungsprodukten des Amylalkohols bestehen sollen. Es bedarf, wie Wiedemann an derselben Stelle meint, dieser Erscheinung noch genauerer Untersuchung.

Nachdem es gelungen war, durch ein gewisses Verfahren die chemische Wirkung des permanenten sowohl als des Elektromagnetismus auf die in der Photographie gebräuchliche Bromsilbergelatine-Trockenplatte nachzuweisen,[4]) lag es nahe, mit gedachtem Verfahren Versuche zu machen, um zu sehen, in wie weit der elektrische Strom namentlich im geschlossenen Stromkreis ähnliche Wirkungen äussert als der Magnetismus. Bei den von mir zu diesem Behufe angestellten Untersuchungen gelangte

1) Strom aus einem mittelgrossen Leclanché-Elemente,
2) Faraday'scher Strom eines kleinen in der ärztlichen Praxis gebräuchlichen Induktionsapparates und
3) Strom aus einem Akkumulator bei 2 Ampère Stärke und 6 Volt Spannung

zur Verwendung. Die benutzten Bromsilbergelatine-Trockenplatten waren die »Apollo« der Firma Unger & Hoffmann-Dresden und »Errtee lila« der Firma Talbot-Berlin. Das Exponieren, Entwickeln und Fixieren der Platten erfolgte ohne Zwischenpausen hintereinander im dunkeln Raume des Abends nach Sonnenuntergang. Die bei der Entwicklung der Platten benutzte Flüssigkeit

[1]) und [2]) Wiedemann, Gustav. Die Lehre von der Elektrizität. 1894. 2. Aufl. Bd. 2. S. 448.

[3]) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 20, S. 711 (1883).

[4]) Jahr, Emil. Beitrag zur chemischen Wirkung des Magnetismus. Elektrochemische Zeitschrift, Jahrg. V, S. 177 u. ff.

bestand aus: Pyrogallol 2 Teile, schwefligsaures Natron 15 Teile, kohlensaures Kali 6 Teile, Wasser 500 Teile.

A. Versuche mit dem Strome des Leclanché-Elements.

In einem mit verschliessbarem Deckel versehenen lichtdichten Holzkasten wurde eine der genannten Trockenplatten mit der lichtempfindlichen Schicht nach oben gelegt. Auf die empfindliche Schicht der Platte lose aufliegend, wurde ein blanker Kupferdraht von 0,1 mm Querschnitt so gebracht, dass derselbe an beiden Seiten über die Platte fort und aus dem Kasten herausragte. Die beiden Enden dieses Drahtes wurden in den Stromkreis des Elements eingeschaltet und in demselben 6 Minuten belassen. Die Platte zeigte sich nach Entwickelung und Fixierung an keiner Stelle angegriffen.

Derselbe Draht wurde auf den Boden des Kastens gelegt, auf denselben eine Trockenplatte mit der Glasseite so, dass der Draht der Länge nach unter der Platte verlief; auf die nach oben gekehrte lichtempfindliche Schicht der Platte wurde mit einem Glaslöffel Entwicklungsflüssigkeit geschüttet. Der Draht wurde in den Stromkreis des Elements geschaltet und 6 Minuten belassen. Hierauf die Platte behutsam aus dem Kasten genommen, in Wasser gespült und in Entwicklungsflüssigkeit gelegt, darauf wieder in Wasser gespült und in ein Fixierbad gebracht. Die Platte gab das Bild Fig. 84.

Es wurde eine Platte mit der lichtempfindlichen Schicht nach oben in Entwicklungsflüssigkeit gelegt, darauf an die Elektroden des Elements angeschraubte Kupferdrähte mit ihren Enden auf die empfindliche Schicht der in der beregten Flüssigkeit liegenden Platte fest aufgesetzt, 2 Minuten belassen und danach wieder entfernt. Die Platte wurde in derselben Flüssigkeit während einiger Zeit weiter entwickelt, abgespült und dann fixiert. Die Platte zeigte sich in ihrer ganzen Ausdehnung gleichmässig angegriffen, d. h. mit einem dichten grauen Schleier überzogen.

Auf die lichtempfindliche Schicht einer in dem vorgedachten Kasten liegenden Platte wurde Entwicklungsflussigkeit gebracht, an zwei sich gegenüberliegenden Rändern dieser Flüssigkeit wurden die bei Versuch 3 bezeichneten beiden Drähte des Elements getaucht und 2 Minuten belassen. Darauf die Platte gespült, in ein Etwicklungsbad gebracht und fixiert. Die Platte gab das Bild Fig. 85.

Von den übrigen mit diesem Strome angestellten Untersuchungen mag hier noch erwähnt werden, dass die lichtempfindliche Schicht der Platte auch dann angegriffen wird, wenn selbe in Entwicklungsflüssigkeit liegend und die Drähte des Elements an sich gegenüberliegenden Seiten in die Flüssigkeit so eingetaucht werden, dass diese die Platte nicht berühren.

B. Versuche mit dem Faraday'schen Strome.

Die Ergebnisse der Versuche mit dem Faraday'schen Strome waren dieselben wie die vorbeschriebenen mit dem Strome des Leclanché-Elements. Fig. 86 rührt von einer Platte her, die durch Einwirkung des Faraday'schen Stromes, Anordnung des Versuches und Behandlung der Platte wie bei dem Versuch, welcher Fig. 84 ergab, gewonnen wurde.

C. Versuche mit dem Strome des Akkumulators.

Auf die lichtempfindliche Schicht einer in dem mehrfach bezeichneten Kasten liegenden Trockenplatte wurde blanker Kupferdraht von 0,1 mm Querschnitt gelegt und die Enden desselben in den Stromkreis des Akkumulators eingeschaltet. Nach einer Dauer von 5 Minuten wurde die Platte in Entwicklungsflüssigkeit gelegt, in Wasser gespült und fixiert. Die Platte zeigte sich in ihrer ganzen Ausdehnung gleichmässig angegriffen, d. h. mit einem dichten grauen Schleier überzogen. Nachdem von einer Ecke der Platte die Gelatine abgelöst worden war, ergab dieselbe das Bild Fig. 87.

Auf die lichtempfindliche Schicht einer in dem Kasten liegenden Trockenplatte wurde ein Streifen chemisch reinen Fliesspapiers gelegt, welcher zuvor in Entwicklungsflussigkeit getaucht worden war. Auf diesen Streifen, der bei Versuch 1C bezeichnete Kupferdraht gelegt und in den Stromkreis des Akkumulators eingeschaltet. Nach 5 Minuten wurde die Platte in ein Entwicklungsbad gebracht und dann fixiert. Sie ergab das Bild Fig. 88.

Bei Anordnung des Versuches in der Art wie vor beschrieben, wurde auf den quer über die Platte verlaufenden Draht eine denselben etwas niederdrückende Ebonitplatte gelegt, der Draht dann in den Stromkreis des Akkumulators geschaltet und 10 Sekunden belassen. Hiernach wurde die Platte in Wasser gespült und gleich in ein

Fixierbad gebracht. Die Platte ergab das Bild Fig. 89, welches ersehen lässt, dass die Platte nur in der nachsten Umgebung des Drahtes angegriffen, sonst aber ganz klar geblieben ist.

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen unverkennbar eine Gleichheit in der Wirkung der benutzten elektrischen Ströme auf die Bromsilbergelatine - Trockenplatte. Ebenso lassen dieselben auch erkennen, dass diese Wirkung gleich oder doch fast gleich ist der des Magnetismus. Schliesslich zeigen diese Versuche noch, dass der elektrische Strom selbst im geschlossenen Stromkreis eine Wirkung auf seine Umgebung ausübt und dass diese wächst mit zunehmender Stärke und Spannung desselben.

NEUTRALISATION, LÖSUNG UND ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

I. Der Vorgang der Neutralisation.

Von Ostwald wird zum Beweise der elektrolytischen Theorie angenommen, dass beim Neutralisationsvorgang durch Vermischung aequivalenter Mengen von Säuren (S) und Basen (B) in verdünnter Lösung nur eine Vereinigung der Komponenten des Wassers stattfindet. (B) OH + H(S) = H_2O. Die hierbei frei werdenden 13,7 Kalorien bezeichnen demnach die Wärme, welche bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Hydroxyl entsteht.

Es wäre nun doch im Interesse der Sache sehr wünschenswert gewesen, wenn für die Richtigkeit dieser Annahmen irgend ein weiterer Beweis erbracht wäre Direkt lässt sich die Wärmetönung natürlich nicht bestimmen, wohl aber aus anderen chemischen Prozessen, z. B. der Lactonbildung etc. eventuell eruieren. Indessen laufen bei derartigen Prozessen neben der Wasserbildung aus OH und H noch andere Prozesse nebenher, deren Wärmetönung schwer davon zu trennen ist. Ich habe es daher vorgezogen, einen indirekten Weg zur Ermittelung jenes Wertes einzuschlagen. Es empfiehlt sich zunächst eine entsprechende Sauerstoffverbindung zu wählen, deren Wärmetönung möglichst gering ist. Angenommen, man habe ein einwertiges Element oder Radikal R^1, welches in Verbindung mit OH oder O nur eine sehr geringe Wärmetönung besitzt, so ist die Verbindung R^1 — OH in thermischer Beziehung nur sehr wenig von OH verschieden und es müsste zu Tage treten, ob der Wärmewert von O—H wirklich so sehr verschieden ist von dem der Verbindung H—OH, nämlich nach Ostwald im erstern Falle 68,36 — 13,7 = 54,66 Cal., im zweiten nur 13,7. Von hierzu sich eignenden Verbindungen erscheinen mir die des Chlors am passendsten.

Denkt man in der Formel H—OH das H Atom durch Chlor ersetzt, wie bei Bildung der unterchlorigen Säure geschieht, so werden 38,36 Cal. (H, O, Cl., aq. = 30,0) verbraucht, wird sodann das zweite H Atom durch Chlor ersetzt, so werden 38,49 Cal. verbraucht:

(30,0 + 8,49; Cl_2 O aq: — 8,49)

Die Affinität des Chlors zum Sauerstoff ist so äusserst gering, dass die Reaktion sogar endothermisch verläuft. Durch Eintritt des ersten Cl Atoms ist demnach der Wärmewert von O — H kaum verändert worden. Wäre die Annahme von Ostwald richtig, dass der Verbindung O — H eine Wärmetönung von 54,66 Cal. zukäme, so wäre die Verwendung der unterchlorigen Säure zur Oxydation, Bleiche etc. unmöglich, sie würde ihren Sauerstoff nur bei Zufuhr von mindestens 11,1 Cal. abgeben können, während so noch 9.38 Cal. dabei gewonnen werden.

Der erwähnte Substitutionsvorgang beweist aber klar, dass der Bindung der beiden H Atome im Wasser genau der gleiche Wärmewert zukommt, was von vornherein zu erwarten war, womit auch alle übrigen Reaktionen, z. B. die Wasserzersetzung durch Metalle übereinstimmen.

Es kann demnach beim Neutralisationsvorgang der Wert von 13,7 Kalorien nicht die Bedeutung haben, dass sich die H Atome der Säuren mit dem Hydroxyl der Basen völlig vereinigen zu Wasser, sondern er bezeichnet nur eine verhältnismässig lose Bindung von Säure und Hydroxyd.

Um zu wissen, welcher Gehalt an Wasser in die Konstitution der Salze mit eingeht, können einige Reaktionen Aufschluss geben.

Im Allgemeinen hat man die Erfahrung gemacht, dess ein Molekül Wasser von den Salzen fester gehalten wird, wie die übrigen und dasselbe auch als Halhydratwasser bezeichnet (s. Horstmann Theoret. Chemie

p. 315). Horstmann schreibt dementsprechend die Formel von Magnesiumsulfat:

$$H-O-(SO_2)-O-Mg-O-H.$$

Auf der anderen Seite beweisen wieder andere Reaktionen, dass mehr als ein Molekül Wasser bei den Salzen der zweiwertigen Metalle als Konstitutionswasser zu bezeichnen ist. Wird z. B. $Ca\,Cl_2$ in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, so wird derselbe beim Erwärmen zersetzt, es bildet sich Aethylen C_2H_4 und $Ca\,Cl_2 + 2\,H_2O$ bleibt zurück, eine Spaltung, welche der Alkohol durch Erwärmen allein nie erleiden würde. Es beweist dies, dass hier zwei Moleküle Wasser eine innigere Vereinigung mit Chlorcalcium eingehen.

Auch die Wärmekapazität der Salzlösungen spricht dafür, dass sie in Lösung einen bestimmten Gehalt von Wasser in festerer Form gebunden enthalten. Die Molekularwärme von Natriumsulfat, z. B. in Lösung von der Zusammensetzung

$$Na_2\,SO_4 + 200\,H_2\,O$$

wurde experimental bestimmt zu 3575 Cal. Nimmt man darin nun $Na_2SO_4 + 10\,H_2\,O$ verbunden enthalten an, so ergiebt sich folgendes: Molekularwärme des festen Salzes: $Na_2\,SO_4 = 32{,}4$ Cal., die des Wassers in fester Form = 9 Cal., desgl. flüssig: 18 Cal. $32{,}4 + 10 \times 9 = 122{,}4$;

$$122{,}4 + 190 \times 18 = 3542 \text{ Cal.},$$

also wenig verschieden von dem beobachteten Werte. Es drängen indessen die Werte der sog. Hydrationswärmen zu der Annahme, dass die Wassermoleküle von den Salzen nicht gleichartig gebunden werden, sondern die ersten viel stärker.

Ich werde noch spezieller zeigen, dass nicht nur die spez. Wärme, sondern auch die übrigen physikalischen Eigenschaften einer Salzlösung sich aus denen von Säure und Hydroxyd berechnen lassen.

Wie früher erwähnt, befinden sich in der Lösung der Salze die Metalle als Hydroxyde enthalten. Wo daher bei der Neutralisation kein Hydroxyd vorhanden ist, muss sich dieses erst bilden. Beweisend hierfür ist das Beispiel des Ammoniaks. Dasselbe hat im Gegensatz zu allen übrigen Alkalien gegenüber Salzsäure nur eine Neutralisationswärme von 12,27 Cal. Dagegen zeigt Tetramethylammoniumhydroxyd

$$N\,(CH_3)_4\;OH$$

wie die übrigen Alkalien den Wert 13,75 Cal. Das lässt sich nur so erklären, dass sich aus Ammoniak zuvor Ammoniumhydroxyd bildet, wozu 1,48 absorbiert werden (s. Horstmann l. c.)

Aber auch die Bildung der Salze beim Auflösen in Säuren sprechen für die vorhergehende Bildung von Hydroxyd. Bisher nahm man an, dass die Metalle den Wasserstoff der Säuren entweder direkt zu ersetzen vermögen wie das Zink, oder dass es hierbei der Mitwirkung des Sauerstoffs in irgend welcher Form bedarf, wie beim Kupfer. Dem widerspricht das Verhalten des Zinks zur Schwefelsäure ganz direkt.

Eine Schwefelsäure von der Zusammensetzung $7\,H_2SO_4 + 2-4\,H_2O$ wirkt auf Zink erst bei 200° ein. Es entweicht Schwefeldioxyd und etwas Schwefel wird abgeschieden. Bei etwas grösserem Wassergehalt tritt weniger Dioxyd und mehr Schwefel auf. Bei einer Zusammensetzung von $7\,H_2SO_4 + 6\,H_2O$ tritt kein Dioxyd mehr auf, dagegen neben Schwefel Schwefelwasserstoff. Bei fortgesetzter Verdünnung wird die Schwefelmenge immer kleiner und verschwindet schliesslich bei einer Zusammensetzung von $H_2SO_4 + 8\,H_2O$. Bei fernerem Wasserzusatz verschwindet auch der Schwefelwasserstoff und es tritt nur Wasserstoff ein.

Zunächst muss ich bemerken, dass es mir nicht gelang, durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsäure etwas Analoges zu erzielen. Ameisensäure, die sonst beim Erhitzen Wasserstoff abgiebt, wird durch Schwefelsäure in CO und Wasser zersetzt. Wasserstoff direkt zugeführt vermochte auch bei stärkerem Druck nicht einzuwirken, endlich zeigte auch ein Palladiumblech von 40 cm² Oberfläche, das kathodisch mit Wasserstoff völlig gesättigt war, keine entsprechende Wirkung. Nur die Zersetzung durch den galvanischen Strom giebt an der Kathode zur Entstehung von Schwefel und Schwefelwasserstoff Veranlassung. Ob hier aber der Wasserstoff gewirkt hat, ist doch recht fraglich.

Es lässt sich für den geschilderten Vorgang nun folgende Erklärung geben. Zunächst ist zu beachten, dass die Schwefelsäure eine sehr innige Verbindung mit dem Wasser eingeht, deren Wärmetönung sich nach der Formel $W = \frac{n : 17{,}86}{n + 1{,}798}$ berechnet, worin n die Zahl der Wassermoleküle bezeichnet. Die ersten Wassermoleküle bis etwa zum Zehnten werden daher sehr fest gebunden, die spätern nur lose. Dem entspricht in obigem Prozesse das Auftreten von Wasserstoff an Stelle von Schwefelwasserstoff. Bis dahin ist Schwefelsäure zersetzt worden, weiterhin wird Wasser zersetzt. Spezieller ist der Prozess folgender:

Das Zink entzieht der Schwefelsäure 2OH und bildet Hydroxyd: $Zn + H_2SO_4 = Zn(OH)_2 + SO_2$. Schwefeldioxyd wird frei. Das Hydroxyd verbindet sich mit Schwefelsäure $Zn(OH)_2 + H_2SO_4$ zu Sulfat. Das Schwefeldioxyd unterliegt ebenfalls nach der Zersetzung durch Zink entsprechend dem Vorrat von wasserhaltiger Schwefelsäure, der im Anfang nur gering ist: $2Zn + SO_2 = 2ZnO + S$; Zinkoxyd verbindet sich mit wasserhaltiger Schwefelsäure:

$$ZnO + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

zu Sulfat Das Auftreten des Schwefels hängt also vom Wassergehalt ab und muss mit diesem steigen, so dass schliesslich das Dioxyd ganz verschwindet und der Schwefel mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure entweicht.

$$4Zn + H_2SO_4 = 4ZnO + H_2S;$$
$$ZnO + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

bildet Sulfat. Ist endlich soviel Wasser vorhanden, dass die Schwefelsäure es nicht mehr zu binden vermag, so findet Wasserzersetzung statt. Dass Zink hierzu fähig ist, folgt einmal aus der Wärmetönung, sodann ist es direkt beobachtet worden. Begunstigt wird dieser Prozess in diesem Falle dadurch, dass das entstehende Hydroxyd sofort von der Schwefelsäure gebunden wird (sog. praedisponierende Verwandtschaft.)

Zur weitern Aufklärung mögen hier noch die Wärmetönungen hergesetzt werden

$$ZnO = 86{,}4;\ Zn(OH)_2 = 82{,}7;$$
$$SO_2,\ O,\ H_2O = 53{,}48;\ S_2O_3 = 71{,}1;$$
$$S_2O_3\ aq = 78{,}78.$$

Dieselben stehen in keiner Weise der obigen Auffassung entgegen.

Es ist noch die Frage zu erledigen, ob nicht die Metalle als Oxyde sich direkt mit den Säuren verbinden. Es würden dann zweiwertige Metalle nur ein Molekül Wasser zu ihrer Konstitution brauchen. Ausser einer Anzahl früher erwähnter Prozesse spricht hiergegen eine Thatsache, die damit auch ihre einfache Erklärung findet, nämlich der passive Zustand der Metalle. Sobald die Möglichkeit der Bildung eines Metalloxyd gegeben ist, welches keine Neigung hat in Hydroxyd überzugehen, oder bei zu geringem Wassergehalt nicht kann, wird keine Auflösung erfolgen. Dieser passive Zustand kann, wie die Untersuchungen von Strasser und Liebenow über das Jacques'sche Kohlenelement ergeben haben, bei viel mehr Metallen vorkommen als man bisher glaubte.

Die Theorie der Wasserstoffsubstitution müsste darin nur einen gunstigen Umstand erblicken, dass der frei werdende Wasserstoff durch das Oxyd ja am besten neutralisiert werden könnte, wiederum ein Beweis, wie wenig sie den Thatsachen entspricht.

Ganz analog wie zur Schwefelsäure ist das Verhalten des Zinks zur Salpetersäure. Der konzentrierten Säure (spez. Gew. 1,42) entzieht das Zink die Gruppe OH zur Hydroxydbildung, für ein sich lösendes Atom Zink wird demnach frei $2HNO_3 - 2OH = 2NO_2$. In der stark verdünnten Säure (spez. Gew. 1,03) hingegen tritt Ammoniak auf, in dem der durch Wasserzersetzung frei werdende Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert. Fände eine Substitution von Wasserstoff in der Salpetersäure statt, so ist absolut nicht einzusehen, warum es nicht auch in der konzentrierten Säure durch seine Einwirkung zur Bildung von Ammoniak kommen sollte. Bei der Hydroxydbildung hingegen ist in diesem Falle das Auftreten von Wasserstoff ausgeschlossen. Zwischen diesen extremen Fallen liegt eine Reihe von Uebergängen, welche durch Bildung niederer Oxyde des Stickstoffs charakterisiert sind und sich leicht erklären lassen. Die Substitutionstheorie hat überhaupt keine Erklärung hierfür.

II. Der Vorgang der Lösung und die Elektrolyse.

I.

Der Vorgang der Lösung ist eine der ältesten und wichtigsten Fragen für die gesammte Chemie und die damit zusammenhängenden Wissenschaften. Ein sehr wichtiges, und man kann sagen, das einzig brauchbare Material für die Lösung dieser Frage bilden die Temperaturänderungen beim Auflösen der Salze in Wasser.

Unter der Annahme, dass bei der Auflösung eine Zersetzung der Salze in Säure und Hydroxyd stattfindet, lassen sich nun diese Lösungswärmen berechnen. Die Uebereinstimmung mit den beobachteten Werten bildet den strikten Beweis für die Richtigkeit der Theorie.

Ich beginne mit einem der eklatantesten Beispiele, dem Aluminiumchlorid. Die beobachtete Lösungswärme erreicht die höchste Zahl von 153,69 Cal.

Bei der Auflöung findet folgendes statt:

Zersetzung von Aluminiumchlorid	= −321,8 Cal.
Zersetzung von 6 Molekülen Wasser in HO und H = 6 × 34,15	= −204,9 „
	−526,7

Es wird gebildet Aluminiumhydroxyd = + 388,8
Es entstehen 6 Moleküle Salzsäure = 39,3 × 6 = + 235,8
Neutralisationswärme für sechs Aequivalente = 9,32 × 6 = + 55,9
+ 680,7
— 526,7
154,0

Man stelle die beobachtete Lösungswärme von 153,7 Cal. daneben und beachte die Uebereinstimmung, die in Anbetracht, dass die gemessenen Kalorien meist schon in der ersten Dezimale recht unsicher sind, eine vorzügliche zu nennen ist.

Ich möchte ferner nicht vergessen, zu betonen, dass, wie ich aus andern Gründen schon angegeben habe, die Verbindung des Hydroxyls mit Wasserstoff gleich 34,15 Cal. zu setzen ist und nicht, wie Ostwald behauptet, zu 13,8 Cal. anzunehmen ist.

Ich schliesse Chlorzink an:
Beobachtet wurde eine Lösungswärme von 15,63 Cal.

Nach der Theorie berechnet sich dieselbe:
Zersetzung von $ZnCl_2$ = — 97,21
Zersetzung von 2 Molekülen Wasser in OH und H = 2 × 34,15 = — 68,3
— 165,51
Gebildet wird Zinkhydroxyd = + 82,7
2 Moleküle Salzsäure = 2 × 39,3 = + 78,6
Neutralisationswärme 9,94 × 2 = + 19,88
181,18
— 165,51
15,65

Eine Differenz mit dem beobachteten Wert zeigt sich erst in der zweiten Dezimale.

In gleicher Weise lässt sich für die gesamten Halogenverbindungen der Beweis erbringen, dass bei der Auflösung der wasserfreien Salze die beobachtete Lösungswärme mit der nach der Theorie berechneten übereinstimmt. Bei den andern Salzen ist dies leider noch nicht möglich, da das Material noch fehlt.

Zunächst ist nur in vereinzelten Fällen die Verbindungswärme der wasserfreien Salze bekannt. Eine Verbindung mit Krystallwasser kommt aber einer Auflösung z. Teil wenigstens schon gleich.

Sodann sind auch in diesen vereinzelten Fällen die nötigen Daten nicht bekannt, so müsste für die Sulfate die Verbindungswärme für M_2SO_4 bekannt sein, was nur vereinzelt der Fall ist, das gleiche gilt für die übrigen Sauerstoffsäuren. Alle diese Zahlen fehlen aber noch, dürften auch zum Teil nur schwierig oder gar nicht zu ermitteln sein und nur auf einem Umwege. Es ist ihnen eben bisher noch keine Wichtigkeit beigemessen worden.

Die aus den Halogenverbindungen sich ergebenden Zahlen dürften aber bei ihrer durchweg weitgehenden Uebereinstimmung mit den beobachteten Werten völlig genügen, um die Richtigkeit der von mir aufgestellten Theorie über den letzten Zweifel zu erheben.

So lange eine Theorie für die hauptsächlichste Erscheinung der Lösung, nämlich für die Lösungswärme nicht einmal den Versuch einer Erklärung machen kann — die Ionisationswärmen kann ich als einen solchen nicht betrachten, da hier, wie dies auch sonst noch geschieht, eine Hypothese durch eine andere erklärt wird — ist ihr aller und jeder Wert abzusprechen und das gilt von der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Soweit das Material reichte, gebe ich hier eine Tabelle der Lösungswärmen der Chloride. Die erste Kolumne enthält die nach meiner Theorie berechneten Werte, die zweite die beobachteten nach Horstmann.

Ein besonderer Kommentar dürfte überflüssig sein:

	I.	II.
Chlorkalium . . .	— 4,43	— 4,44
Chlornatrium . . .	— 1,17	— 1,18
Bariumchlorid . . .	2,10	2,07
Strontiumchlorid . .	11,15	11,14
Calciumchlorid . . .	17,64	17,41
Aluminiumchlorid . .	154,02	153,69
Magnesiumchlorid . .	35,97	35,92
Chlorzink	15,68	15,63
Nickelchlorür . . .	19,15	19,17
Cobaltchlorür . . .	18,36	18,34
Manganchlorür . . .	15,97	16,01
Kupferchlorid . . .	11,09	11,08
Eisenchlorür	17,91	17,90

Auf die oben angegebene Berechnungsweise habe ich später noch näher einzugehn, da ein Punkt noch zu erörtern ist. Dieser betrifft die Wärmetönung der Hydroxyde, die von mir so verwendet worden ist, als wären die Hydroxyde Verbindungen von Metall mit der Hydroxylgruppe in entsprechender Zahl thermochemisch betrachtet, während in Wirklichkeit die Wärmetönung der Hydroxyde doch so berechnet wird, wie sie sich aus der des Oxyds unter Zutritt von Wasser ergibt. Für das Endresultat ist das übrigens gleichgiltig.

II.

Die von mir gegebene Erklarung der Lösungswärmen erweist sich nicht nur durch die Übereinstimmung der berechneten Werte

mit den beobachteten als richtig, sondern es lässt sich auch zeigen, dass dies so sein muss. Erstlich: fände bei der Neutralisation kein anderer Prozess statt als dass sich Säure und Hydroxyd zu wasserfreiem Salz und Wasser vereinigen, so dürfte bei der Auflösung des ersteren sich keine andere Wärmeerscheinung zeigen, als die durch den Übergang des Salzes aus dem festen in den flussigen Zustand bedingte. Diese musste unter allen Umständen negativ ausfallen, da zur Schmelzung Wärmezufuhr erforderlich ist. Auftreten von Wärme, besonders in dem Masse wie es z. B. bei der Auflösung von Aluminiumchlorid der Fall, ist wäre eine Unmöglichkeit.

Sodann folgt aus dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft, dass um ein System aus dem einen Zustand in den andern überzuführen, stets dieselbe Menge von Energie verbraucht respektive gewonnen wird, einerlei auf welchem Wege diese Überführung stattfindet. Es folgt aber ausserdem auch daraus, dass das System stets die gleichen Umwandlungen erleidet, abgesehen von solchen die wieder rückgängig gemacht werden.

Um ein Gas durch Wärmezufuhr und Kompression auf das Volumen V und die Temperatur T zu bringen, kann ich in beliebiger Reihenfolge erwärmen und komprimieren. Es wäre aber ein grosser Fehler, zu glauben, man habe keine Wärme zugeführt, wenn man etwa das Gas zuerst durch starke Kompression auf die verlangte Temperatur bringt und es sich dann adiabatisch und ohne dass es Arbeit leistet, auf das gewünschte Volumen ausdehnen lässt. Die Wärme ist hier nur in anderer Form nämlich mechanischer Energie, die sich aber alsbald in Wärme umsetzt, zugeführt worden. Die übermässige Volumensverkleinerung wird wieder rückgängig gemacht, kommt demnach nicht in Betracht.

Um dies auf chemische Prozesse anzuwenden so muss man z. B. die Elemente Chlor und Natrium stets dieselben Veränderungen durchlaufen lassen um zu dem selben Endzustand, nämlich gelöstem Kochsalz, zu gelangen. Man kann entweder dies Chlor in Salzsäure überführen und darin Natrium auflösen oder letzteres direkt sich mit Natrium verbinden lassen und im Wasser auflösen oder endlich Natrium-Hydroxyd und Salzsäure bilden und neutralisieren. Stets wird die Summe der Wärmetönungen, wenn man von Chlor, Natrium und Wasser ausgeht, dieselbe bleiben. Immer werden aber auch die beiden Elemente dieselben Zustandsänderungen erfahren, welche bestehen in der Bildung von Salzsäure, Natriumhydroxyd und Neutralisation. Nur die Art wie dies geschieht wird verschieden sein. Selbst wenn ich einen weiteren Umweg wähle ist dies der Fall. So könnte man z. B. auch Natriumsulfid und Kupferchlorid in wässeriger Lösung aufeinandereinwirken lassen. Natriumsulfid ist in Lösung bekanntlich in Natriumhydroxyd und Natriumhydrosulfid dissoziiert. Das beweist folgende Reaktion.

Natriumsulfid (Na_2S) giebt mit Jodaethyl Schwefelaethyl $(C_2H_5)_2S$ Natriumhydrosulfid (Na SH) giebt damit Merkaptan C_2H_5SH. Es zeigt sich nun, dass in einer wässerigen Lösung von Natrumsulfid stets beide Äthylverbindungen erzeugt werden und zwar umso weniger Schwefelaethyl um so mehr Merkaptan je mehr Wasser vorhanden ist. Daraus folgt die Dissociation der Natriumsulfidlösung in Natriumhydroxyd und Natriumhydrosulfid. Beim Zusammentreffen dieser Lösung mit Kupferchloridlösung verbindet sich die Salzsäure der letzteren mit dem Natriumhydroxyd der erstern; daneben entsteht Schwefelkupfer.

Ist mir demnach fur irgend einen Prozess die Summe der Wärmetönungen, welche der Überfuhrung in dem Endzustand entspricht, im gewählten Beispiel also für die Bildung von Natriumhydroxyd, Salzsäure und die Neutralisation in wässeriger Lösung bekannt, so muss ich die Wärmetönung, welche auf irgend einem beliebigen Zwischenstadium noch bis zur Erreichung des Endstadiums gewonnen wird, ohne Weiteres durch Subtraktion finden können, wenn ich die bis zur Erreichung des Zwischenstadiums bereits abgegebene Warmemenge von der zur Erreichung des Endziels nötigen abziehe unter entsprechender Berücksichtigung solcher Zustandsänderungen, die zur Erreichung des Endzustandes wieder rückgängig gemacht werden müssen. Die von mir berechneten Lösungswärmen müssen daher mit der Beobachtung übereinstimmen. Immerhin will ich noch einige für Sulfate, wo es möglich war, berechnete hier anführen. So ergab Zinksulfat 18,39 (18,43) Cal. Magnesiumsulfat 20,19 (20,28)Cal. Die beobachteten Lösungswärmen stehen in Klammern.

Um die Lösungswärmen krystallwasserhaltiger Salze zu finden ist von der berechneten Lösungswärme diejenige abzuziehen, welche der Verbindung des wasserfreien Salzes mit dem Krystallwasser entspricht, da hierbei z. Teil schon dieselben Umwandlungen stattfinden, welche bei der völligen Lösung eintreten.

Für Magnesiumchlorid z. B. ergiebt sich für die Vereinigung mit 6 Molekülen Krystallwasser die Wärmetönung von 32,97 Cal., von der berechneten Lösungswärme 35,97 subtrahiert giebt 3 Cal. Lösungswärme des krystallwasserhaltigen Salzes.

Wo die Zahlen negativ ausfallen, kommt die Schmelzwärme in Betracht, dieselbe beträgt z. B. für wasserhaltiges Chlorcalium — 8,9 Cal. Die Lösungswärme dagegen — 4, 4 Cal. Es wird also bei der Auflösung immer noch Energie entwickelt, entsprechend 8,9 — 4,4 = 4,5 Cal.

Schon die Bindung des Krystallwassers lehrt nun, dass mehr als ein Aequivalent Wasser in die Konstitution der Salzmoleküle eintritt. Die Thatsachen sprechen dafür, dass auch diese weiteren Moleküle wenigstens z. Th. sich einschieben und nicht blos anlagern. Besonders findet der Vorgang der Elektrolyse dadurch eine einfache Erklärung. Gelöstes Glaubersalz möge folgende Konstitution besitzen $(NaOH_2) — H_2 \cdot OH_2 — H_2SO_4$. Wird nun das in der Mitte stehende Wassermolekül unter Einwirkung der Elektrizität zersetzt, so muss damit zugleich das Salz in Säure und Hydroxyd zerfallen ohne besonderen Energieaufwand. Dieses Molekül wird aber um so leichter zerfallen als seine Verbindung eine gelockerte ist, indem das H-Atom von Seiten der Basis die OH Gruppe von Seiten der Säure eine Anziehung respektive Bindung unterliegt.

Man muss überhaupt annehmen, dass in den Lösungen infolge Mitwirkung verschiedener Wassermoleküle respektive deren Bestandteilen das Gleichgewicht ein sehr labiles ist, wodurch schliesslich derselbe Effekt erzielt wird, als wären, wie die Theorie der elektrolytischen Dissoziation annimmt, gewisse Bestandteile frei darin vorhanden, was wie man sieht, keineswegs nötig zu sein braucht.

Jede Theorie der Elektrolyse, sie mag lauten wie sie will, muss unter allen Umständen von der Annahme sogenannter sekundärer Prozesse absehen. Erstlich beweisen, wie schon früher erwähnt, die thermochemischen Messungen, dass in der Zersetzungszelle keine solchen sekundären Prozessen entsprechende Wärmetönung auftritt. Sodann wird keine ihnen entsprechende Energie verbraucht, sondern diese (besonders die Spannung) ist stets nur den wirklich stattfindenden Zersetzungen äquivalent.

Ferner beweist das sprungweise Ansteigen der Spannung, das sich meist mehrfach wiederholt (Nernst), dass die Zersetzung in verschiedener Weise erfolgt, es demnach nicht nötig ist, durchaus ein einheitliches Schema für dieselbe aufzustellen.

Die jetzige Auffassung der Elektrolyse nach le Blanc enthält immer noch die sekundären Prozesse in dem sie annimmt, dass das Hydroxyl des dissoziierten Wassers sich an der Kathode mit dem Metall zu Hydroxyd verbindet und steht damit im Widerspruch mit den Thatsachen.

Noch eine wichtige Frage bleibt zu erörtern, nämlich unter welchen Umständen erscheint ein Molekül nach seinem physikalischen Verhältnis selbständig?

Unsere Auffassung von der Konstitution der Materie ist zur Zeit folgende: Die vereinigten Atome vollführen in dem Molekül, welches sie bilden, um einen gemeinsamen Schwerpunkt regelmässige Schwingungen. Die Summe von deren Energie repräsentirt die innere Energie (Werkinhalt - Clausius). Ihre Wirkung erstrekt sich noch auf eine gewisse Strecke nach aussen. Der von ihnen bestrichene Raum von der Form einer Kugel heisst Wirkungssphäre. Sein Inhalt $(\frac{1}{3}\varrho^3\pi)$ wird mit b bezeichnet. Ausserdem ist jedes Molekül als ganzes in einer fortschreitenden Bewegung begriffen. Zu den Gasen übt es hierbei durch seine Stosse einen Druck = p aus. Derselbe ist von der Zahl der Moleküle (N) sowie deren lebendiger Kraft $\frac{(m \cdot u^2)}{2}$ abhängig, dem Volumen reduziert um den Inhalt der Wirkungssphären aber umgekehrt proportional. Unter Berücksichtigung einiger hier nicht interessierender Momente erhält man folgende Gleichung $p = \frac{^1/_3\, N \cdot m \cdot u^2}{V - b}$ für die lebendige Kraft oder kinetische Energie. Diese erleidet aber noch einen Abzug, indem die Moleküle auf einander eine Anziehung ausüben. Man bezeichnet deren Wert mit A. Beachtet man nun, dass dieselbe dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional ist und setzt man ausserdem das Mass der molekularen Kraft = a, so wird obige Gleichung folgende:

$$p = \frac{^1/_3\, N \cdot m \cdot u^2}{V - b} - \frac{a}{V^2} \text{ (van der Waals).}$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur wird durch Multiplikation mit $(1 + \alpha t)$ ausgedrückt.

Zwei Punkte sind hierbei von Wichtigkeit, einmal, dass die Moleküle auf einander eine Anziehung ausüben, sodann, dass hierdurch eine Verminderung der lebendigen Kraft erfolgt. Denkt man sich diese Anziehung so stark, dass dadurch die lebendige Kraft auf die Hälfte sinkt, so kann ein der-

artiges System bei physikalischen Prozessen den Anschein erwecken, als ob es nur die Hälfte der Moleküle enthält, die ihm in Wirklichkeit zukommen. Ich habe hierbei keine Gase im Auge, deren Molekülzahl kennen wir, sondern Lösungen*).

Nun hat man in chemischer Beziehung neben den Verbindungen, welche sämtliche Atome in einem Molekül vereinigt erhalten, noch solche zu unterscheiden, welche durch Addition zweier Moleküle entstehen, die sog. molekularen Verbindungen. In diesen sind die Atome um zwei Zentra gruppiert. Am häufigsten bildet das Wasser solche molekulare Verbindungen, ich erinnere an das Chloralhydrat, die Mesoxalsäure etc. In diesem Falle werden sich die vereinigten Moleküle, das ist doch wohl klar, physikalisch weder wie ein einziges noch auch wie zwei völlig isolierte verhalten können, vielmehr je nach dem Grade der Bindung eine gebrochene Zahl, die zwischen eins und zwei liegt, repräsentieren.

Demnach wird auch die molekulare Bindung, welche zwischen Säuren und Basen bei den gelösten Salzen obwaltet, bewirken, dass bei physikalischen Prozessen die Zahl der Moleküle zwischen der einfachen und der doppelten Anzahl zu liegen scheint, indem sie sich bei stark verdünnten Lösungen infolge des Dazwischentretens weiterer Wassermoleküle und damit eintretender lockerer Bindung der letzteren Grösse zu nähern scheint. Diese Erklärung gestattet auch die Basen und Säuren als solche mit einzubegreifen.

Die lebendige Kraft, wie sie als Wärme oder als osmotischer Druck in Betracht kommt, ist derjenige Werth, von welchem man auf die Anzahl der Moleküle schliesst. Damit ist nun aber noch nicht gesagt, dass nun auch wirklich so viel völlig freie Moleküle vorhanden sind, da für die lebendige Kraft auch die zwischen ihnen bestehende Anziehung in Betracht kommt.

*) Will man hier die Gasgesetze anwenden, so muss man es auch sachgemäss thun und nicht die durchaus ungenaue Formel R.T = P.V, sondern die richtigere van der Waals'sche Gleichung zu grunde legen.

Ebenso wie man hinsichtlich der Elektrolyse zu dem Schluss kommt, dass die Lösungen sich anscheinend so verhalten können, als ob gewisse Bestandteile darin frei vorhanden wären, infolge eines sehr labilen Gleichgewichts, so kommt man hier zu dem Schluss, dass die Aeusserungen der lebendigen Kraft den Anschein erwecken können, als ob die Anzahl völlig freier Moleküle vermehrt wäre. Dadurch werden sämtliche guten Errungenschaften der Theorie der elektrolytischen Dissoziation gerettet, während andererseits weite Gebiete, wo sie infolge ihrer Exklusivität scheitern musste, dem Verständnis und der Erklärung erschlossen werden.

Ihr Fehler war, dass sie zu rein physikalisch war und ihre Anschauungen dem Chemiker, der dafür kein Verständnis besass und besitzen konnte, aufzudrängen suchte, was natürlich energische Abweisungen, wie noch vor kurzem von seiten Mendelejeffs auf einer Naturforscher-Versammlung in Kiew zur Folge haben musste.

Ich hoffe, dass die von mir entwickelten Anschauungen, die in breiter Anlehnung an die chemischen Thatsachen sich aufbauen, aber auch den physikalischen Erscheinungen ihr Recht zuteil werden lassen, die Gegensätze versöhnen werden und auch noch Andre, da sie, wie es in der Natur der Sache liegt, noch sehr skizzenhaft und allgemein sind, veranlassen werden, sich an dem weitern Ausbau zu beteiligen.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1898.*)

Theoretische und allgemeine Arbeiten.

Kohlrausch, Holborn & Diesselhorst, Neue Grundlagen für die Werte des Leitungsvermögens von Elektrolyten, Ann. Phys. 64, 417.

Veley & Manley, Leitfähigkeit von Salpetersäure, Chem. News 76, 316,17.

Laszcinski & Gorski, Leitfähigkeit einiger Salze in Pyridin, Z. El. 4, 290.

Cady, Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak, J. phys. chemistry, I, 707.

*) Infolge Erkrankung unseres bisherigen Herrn Mitarbeiters für diese Rubrik können wir den Jahresrückblick dieses Jahr leider nicht in der bisherigen Form bringen. Wir geben daher unsern Lesern eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Veröffentlichungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie ohne verbindenden Text und hoffen im nächsten Jahre den Bericht in altgewohnter Weise wieder veröffentlichen zu können.

Hopfgartner, Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten, Z. El. 4. 444.

Cohen, Dissoziation gelöster Körper in Alkohol, Z. phys. Ch. 25, 1.

Schaller, Leitfähigkeit verdünnter Lösungen bei höheren Temperaturen, Z. phys. Ch. 25, 497.

Mc Gregor & Archibald, Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Losungen von Elektrolyten ohne gemeinschaftliches Ion, El. Z. 5, 119.

Archibald, Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von NaCl und $K_2 SO_4$, El. Z. 5, 89.

Mc Key, Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Elektrolyten von NaCl und $BaCl_2$, El. Z. 5, 113.

Glaser, Elektr. Zersetzung wässeriger Lösungen, Z. El. 4, 355, 373, 397, 424.

Bose, Zersetzungsspannungen, Z. El. 5, 153.

Nernst & Scott, Polarisation an dünnen Metallmembranen, Ann. Phys. 63, 386.

Heim, Methode zur Bestimmung der Polarisation, Z. El. 4, 527.

Peters, Rolle der complexen Salze in Oxidations- und Reduktionsketten, Z. El. 4, 534.

Hittorf, Elektromot. Verhalten des Chrom, Z. phys. Ch. 25, 729.

Kohlrausch, Elektrolyse von Platinchlorid, Ann. Phys. 63, 423.

Jahn, Elektrolyse von Alkalihydrat mit Hg-Kathode, Ann. Phys 63, 44.

Deprez, Methode der direkten Umwandlung von Wärme in el. Energie, C. r. 125, 511.

Malagoli, Elektrolyse mit Wechselstrom L'éclairage électr. 45, 255.

Liebenow, Constitution des Quecksilbers, Z. El. 4, 515.

v. Lang, Elektromot. Gegenkraft des Lichtbogens zwischen Al-Elektroden, Ann. Phys. 63, 191.

Wilson, Aluminium als Elektrodenmaterial von Zellen, Oesterr. Zeitschr. f. Eltrchm., 16, 458, 484, Ch. Z. Ref. 1898, 284.

Bredig, Zerstäubung von Metallen unter Wasser durch den Lichtbogen, Z. El. 4, 516.

Zsigmondy, lösliches Gold, Z. El. 4, 546.

Pocklington, Nachweis der Existenz von NH_4-Amalgam. Electrician, 41, 457.

Nernst & Bose, Beitrag zur osmot. Theorie, Z. El. 5, 233.

Traube, Osmotischer Druck und elektr. Dissoziation (gegen Arrhenius-Theorie), Ann. Phys. 62, 490.

Platner, Hydrolyse und Katalyse, El. Z. 4, 218.

Platner, hydrol. und elektrol. Dissoziation, El. Z. 5, 23.

Elemente.

Platner, Abhängigkeit der E. M. K. galvan. El. von d. thermochem. Daten, El. Z. 5, 95.

Platner, Beiträge zur Theorie und Konstruktion galvan. Elemente, El. Z. 5, 150.

Petersen, Einige Formen der galvan. El., Z. El. 5. 261.

Lorenz, Fällungselemente, Z. El. 4, 305.

Jäger, Umwandlung von Zn SO_4 im Clark-El., Ann. Phys. 63, 354.

Callendar & Barnes, Temperaturcoëffizient des Clark-El. Proc. Roy. Soc. 62, 117.

Kahle, Temperatureoëffizient des Clark-El. Ann. Phys. 64, 92.

Klemençiç, Inner. Widerstand von Normal-Elementen, Ann. Phys. 65, 917.

Cohen, 1) Weston-Elem., Z. El. 4, 542.
2) Ann. Phys. 65, 345.

Kahle & Jäger, Hg-Zn- und Hg-Cd-Elemente, Ann. Phys 65, 926.

Jahn, Warren de la Rue-Element, Ann. Phys. 63, 44.

Walker, Wilkins & Lones, Verwertung der Abfallprodukte von Batterien, Engl. P. 19308 (1896), Ch. Z. 1898, 82.

Mathieu, Leclanché-Element, Engl. P. 2005 (1896.)

Clark, Trocken-El., Engl. P. 11212 (1896).

Burgwall & Ofenschüssl, Engl. P. 27262 (1896), Bleisuperoxyd mit Chromsäure oder Schwefelsäure oder Kalilauge getränkt, gegenuber Zink oder Eisen.

Collins & Cogan, transportables El. Elektrolyt von praparirter Cokusnussfaser aufgesaugt, Engl. P. 557 (1896).

Johansen, Zink-Kohle-El., Zn in Brei von $(NH_4)_2$ SO_4, $CaCl_2$ und ZnO, Kohle in Bichromatlösung, Dän. P. 1423, Ch. Z. 1898, 128.

Therye, Zn (oder Fe): C (oder Pt), Elektrolyt Brompentachlorid, D. R. P. 97539, Ch. Z. 1858, 544.

Rowbotham, Zweiflüssigkeits-Batterie mit Expansionskammern, C-Elektroden einseitig offene Kohlenröhren, El. Z. 5, 155.

Jeanty, Batterie-Anordnung, D. R. P. 96664. El Z. 5, 176.

Heil, Zink-Kohle-El., Elektrolyt: Zn-SO_4-Lösung, mit Na_2CO_3 versetzt. $ZnCO_3$ durch Sägespähne suspendirt gehalten, D. R. P. 96666, El. Z. 5, 176.

De Lalande, Verbesserung am CuO-Element. Elektr. Review 32, 19, Ref. El. Z. 5, 175.

Elektrizität direkt aus Kohle:

Edison-Element (nach Lüders, Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Maschinenwesen 1898, 35), Ref. Zeitschr. El. 5, 27.

Blumenberg, (Am. P. 599094, Ref. Z. El. 5, 27) in Kupferkessel werden Nitrate oder Hydrate der Alkalien oder Erdalkalien mit leicht oxydierbaren Flussmitteln (Kryolith, Metalloxyden) geschmolzen, im Elektrolyt hängt eine Kohlestange als Pol, in den Elektrolyten wird gespannter Wasserdampf eingeblasen.

Jacques-El., Nachgeprüft von Rosewater und Oldham. mitgeteilt von Langley Franklin Inst. Journ. 146. 224, Ch. Z. Ref. 268 (thermoelektrisch, nicht galvanisch).

Akkumulatoren.

Schoop & Benndorff, Vergleichende Darstellung von Akk., Z. El. 5, 133, 157.

Behrend, Einrichtung zum Laden mit Wechselstrom, D. R. P. 94671.

Silberstein, D. R. P. 95269, Schutzhülle aus Holzkohle, El. Z. 5, 61.

Dolezalek, Abhängigkeit der E. M. K. von Säurekonzentration, Z. El. 4, 349.

Pescette, Giessen von Gittern, deren Oeffnungen innen weiter als aussen sind, D. R. P. 93984, El. Z. 4, 270.

Kernaul & Hesse, Giessen von Gittern, deren Oeffnungen innen weiter als aussen sind, D. R. P. 93574 und 93985, El. Z. 4, 269.

Pollak, Elektrode mit poröser Metallfüllung, D. R. P. 94004, El. Z. 4, 270.

Pollak, Formierung von positiven Tudor-Platten, Engl P. 10718 (96).

Pfaff, Versuche mit Planté-Tudor-Akk., El. Z. 4, 235.

Pfaff, Planté-Akk., einfaches Drahtgitter ohne Rahmen etc., Elektr. World 29. 515.

Berg & Majert, Verfahren zur autom. Herstellung von Rippenplatten, D. D. P. 94654.

Riley, Platten mit Rillen, Z. El. 4, 344.

Majert, Platte mit wellenförmigen Ausbiegungen, D. R. P. 94138, El. Z. 4, 270.

Mouterde, Akk. Details, Z. El. 5, 10.

Ribbe, Akk. Details, Z. El. 5, 27.

Contades, D. R. P. 94167, aus zwei ineinandergreifenden Taschen bestehende Tasche aus porösem oder perforirtem Material, sich den Volumänderungen anpassend, El. Z. 4, 271.

Marschner, Als Bindemittel zur Masse Bernstein, in Alkoh. oder Terpentin gelöst, D. R. P. 95787, Ch. Z. 98, 143, (Vergl. El. Z. 4, 266).

Entwisle, Bimsteinplatten als Masseträger für PbO_2, Engl. P. 6818 (97).

Böhringer Sohn (Ingelheim), D. R. P. 95903, Zum Bleioxyd der Masse wird ein Bleiacetatbrei zugemischt, nach Formieren sehr porös, El. Z. 5, 21.

Bary, Swiatsky, Wettstein, D. R. P. 97454, Masse Gemisch von Bleioxyd, Glycerin und Alkohol oder alkoh. Acetonlösung, El. Z. 5. 176.

Marckwardt, Butter- oder Milchsäure als Zusatz zum Bleioxyd, D. R. P. 99572; Z. f. angew. Ch. 1898, 1128.

Vaughan, Sherrin, D. R. P. 96663, Elektrode cylindrisch, Kern mit Nuten oder umgewickelten Bleibändern, dazwischen die Masse, El. Z. 5, 155.

Lloyd, Vertikale Batterie, Flache Kästen, Elektroden horizontal, Engl. Pat. 2789 (97).

Bomel, Bisson, Bergis & Co., Einrichtung zur autom. Amalgamierung der Zinkplatten in Pb-Zn-Akkum., D. R. P. 96082, El. Z. 5. 128.

Dannert, Pb-Zn-Akk., Elektrolyt Biboratlösung (ev. unter Zusatz von Ameisensäure), D. R. P. 97243, El. Z. 5, 176.

Regenerierung sulfatisierter Bleiplatten, El. Z. 5, 154.

Hilfsapparate.

Elektroden.

Kellner, Pb-Drahtgaze als Elektroden. Engl. P. 16057 (96).

Peyrusson, Spiralen, (D. R. P. 94296,) entweder ineinander oder nebeneinander, mit Diaphragmen dazwischen, El. Z. 4, 271.

Dronier, Elektroden zur feuerflussigen Elektrolyse auf rostähnlichem Rahmen im Deckel, Z. El. 4, 419.

Haas, Anoden (zum Einhängen) gerollt und mit hakenförmigen Fortsetzungen (Bändern) aufgehängt, Engl. P. 2967 (98).

Kellner, Doppelpolige Elektroden, D. R. P. 99880, Z. ang. Ch. 1897, 1082.

Messinstrumente.

Carmichael, Ampèremeter, C. r. 128, 240, Ref. El. Z. 4, 257.

Naber, H-Voltameter, El. Z. 5, 45.

Hartmann & Braun, Flachspulengalvanometer, D. R. P. 95779, El. Z. 5, 108.

Strasser, Elektrizitätszähler bezw. Ladungs- und Entladungszähler, auf elektrischer Endosmose beruhend, D. R. P. 96822, El. Z. 5, 193.

Diaphragmen.

Appleyard, Quecksilberhäute auf Leder, Gelatineplatten u. s. w., die als Scheidewand zwischen zwei Hg-Körpern dienten, die vom Strom durchflossen waren (auf der der Anode zugewandten Seite) Z. El. 4, 365.

Darling & Harrison. Erdalkalioxyde, im el. Ofen zu glasiger Masse geschmolzen, in Stücke zerkleinert, in einen durchbrochenen Doppelcylinder eingefüllt, als Diaphragma, D. R. P. 97166, Ch. Z. 98, 564.

Sonstige Geräte.

Lorenz, Elektrodenhalter, Z. El. 4. 359.

Lohse, Schaltvorrichtung f. Elemente, Ch. Z. 1878, 158.

Marshall, Stativ mit beiden Klemmen unten. J. Soc. Ch. Ind. 17, 227.

Hankop, Schmelzgefäss für geschmolzene Elektrolyte, mit gekühlten Scheidewänden, D. R. P. 98766, Ch. Z. 98, 963.

Metallurgie.

C. Höpfner, Reingewinnung der Metalle, Elektrotechn. 1898, 732; Z. angew. Ch. 1898, 1083.

Kruger, Glätten und Dichten von elektrolytisch hergestellten Körpern durch Dagegenpressen von Kugeln oder anderen Rotationskörpern. D.R.P. 98202, Z. angew. Ch. 1898, 968.

Elmore, App. z. Herstellung sehr enger Röhren, Engl. P. 7222 (96).

Rawson, Galvanisieren von Draht. Engl. P. 6066 (96).

Dessolle, Direkte Herstellung von polierten Blättern etc., D. R P. 98468, Ch. Z. 1898. 782

Preschlin, Galvanisieren von Drähten, Metallstreifen etc., D. R. P. 95762, El. Z. 5, 82.

Winteler, Metallniederschläge, Z. El. 4, 338.

Kruger, Herstellung biegsamer, elastischer Körper, D. R. P. 95761, El. Z. 5, 82.

Bernfeld, Studien über sulfidische Anoden, Z. phys Ch. 25, 46, Ref

Ulke, Kupfermutterlaugen- Verarbeitung,

Neumann, Cu-Ni-Legierungen, Ch. Z. 1897, Ref. 296, Berg- und Huttenmann. Z. (97) 56, 287, 334.

Neumann, Cu-Ni-Erze in Amerika, L'éclairage électr. 42. 144, Ref. El. Z. 4. 268.

Camming, Anode für Ni- (und andere Metall-) gewinnung, bestehend aus einem durchbrochenen Kasten, welcher die zerkleinerten Erze aufnimmt. Dadurch wird das Giessen von Platten überflüssig gemacht. D. R. P. 96432, El. Z. 5, 128.

Haber, Galvan. gefälltes Eisen, Z. El. 4, 410.

Ashcroft, Zink, Engl. P. 11066 und 16312 (96).

Ashcroft, Zink, Verbesserung des alten Verfahrens (vergeblich, da jetzt alles eingestellt), Ch. Z. 98, 741.

Ashcroft, Rechtfertigung, Electrician 41, 554.

Förster & Günther, Fällung aus Zn Cl_2-Lösung und Natur des Zn-Schwamms, Z. El. 5, 15.

Clark, Fein verteiltes Blei, Am. P. 598313, Ch. Z. 98, t41.

Lebeau, Beryllium und Legierungen aus wässeriger $BeF_2 . 3KF$-Lösung, C. r. 126, 744.

Aluminium, Beizen, Polieren und Galvanisieren von Al, El. Z. 5. 17.

Hunt, Verwendung von Al, Z. El. 4, 322.

Weil, Quintaine & Lepsch, Ueberziehen von Al mit anderen Metallen, speziell mit Ni (zum Elektrolyten ein Kohlehydrat) D. R. P. 97580, Ch. Z. 98, 564, Engl. P. 12691 (97).

Weil & Levy, Metallniederschläge auf Aluminium unter Zusatz von photogr. Entwicklern, also mehrwertigen arom. Phenolen, Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure. Engl. P. 22961 (97).

Hallopeau, krystall. Wolfram aus geschmolzenem saurem Lithiumwolframat, Acad. d. sciences 14. 11. 1898; Ch. Z. 1898, 1015.

Edelmetalle.

Keith, Au aus CNK unter Zusatz von Hg $(CN)_2$ (alt?), Am. P. 597820, Ref. Ch. Z. 98, t27.

Ehrmann, Au aus CNK durch Cu-Zn-Kette, L'Industrie électr. 8,59; El. Z. 4, 268.

Wohlwill, Au-Scheidung und reines Au (Norddeutsche Affinerie, D. R. P. 90267 und 90511), Z El. 4, 379, 402, 421.

Peletan-Clerici Verfahren, Z. El. 4, 553, 5, 23.

Dupré, Auslaugerei mit eisenoxydhaltiger Thiosulfatlösung mit oder ohne Zusatz von Acetat und von Oxydationsmitteln, D. R. P. 95444. El Z. 5, 61.

Becker, App. z. gleichzeitiger Auslaugung und Amalgamierung, D. R. P. 96234; El. Z. 5, 128.

Cowper-Coles, Al als Kathode bei Auffallung. Inst. of Min. and Metall. 20, 4, 98; Ch. Z. 98, 353, Eng. and Min.-Journ. 66, 160; Ch. Z 98, Ref. 243.

The Electrolytic Marine Salt Co., Jernegau-Akkumulator, Au aus Meerwasser (geheim), Eng. and Min. Journ. 1898, 66, 366, 66, 124. 581. Ch. Z. 1898, Rep. 328.

Galvanoplastik.

Rieder, Verfahren und App. D. R. P. 95081, El. Z. 5, 60 und 81.

Hartley, App., Engl. P. 3526 (97).

Cowper-Coles, Verzinkung von Hohlkorpern, Engl. P. 17608 (96).

Snyder, Elektr. Plattieren mittels Bürste, Engl. P. 25360 (96).

Burgess, Metallniederschläge auf Holz, Electr. World 98, **32**, 113.

Cowper-Coles, Herstellung parabolischer Reflektoren, Révue générale des sciences 1898, 5, 171, Ref. El. Z **5**, 125.

Höpfner, Vermeidung des Abblatterns der Ag-Cu-Schichten von verkupferten Silberspiegeln durch Zusatz von Ammonnitrat, D. R. P. 95721, Ch. Z. 98, 261.

Langbein, App. z. Massengalvanisieren sperriger Gegenstände (kathodischer Behälter schaukelförmig um feste Anode bewegt), D. R. P. 97944: Ch. Z. 98, 770.

Nash, Aehnlicher App., Engl P. 14708 (97)

Burgess, Reinigen von Metalloberflächen, Electr. World 1898, **32**, 445; Ch. Z. 1898, Rep. 327.

Pyroëlektrochemie.

Oefen.

Bertolus-Ofen, D. R. P. 99578, Z. ang. Ch. 1898, 1078; Ch. Z. 1898, 1070.

Maxim, Ofen mit Kohlewiderständen, Engl. P. 25611 (96).

Horry, Ofen für Carbid, D. R. P. 98974, Z. El. **4**, 390. Z. ang. Ch. 98, 931.

Borchers Universal-Versuchsofen, Z El. **4**, 523.

de Chalmot, Ofen zur Herstellung von Phosphorsäure aus Phosphaten und Sand, Am. P. 588267.

Price, D. R. P. 97798, Sohle um horizontale Axe drehbar, obere Elektrode beliebig zu heben bezw. zu senken El. Z. **5**, 19.

Bergmann, Ofen, D. R. P. 97579.

Soden, Ofen (mit Kohlewiderständen) zur Verarbeitung von Erzen. Engl. P. 22203 (97).

Società dei forni ell. Ofen, Engl. P. 14247 (97).

Störmer, Ofen, untere Elektrode beweglich und frei. Schmelze auf der Ofensohle durch zweiten Bogen heiss gehalten. Norw. P. 5910 (97). Ch. Z. 98, 212.

Pictet, Ofen mit doppelter Vorwarmung, D. R. P. 97711 (alt, 1897 !!), Ch. Z. 98, 585.

Patten, D. R. P. 97608, Lichtbogen im magn. Feld, beständig umgekehrt, sodass er hin und her läuft. Ch. Z. 98, 624.

Bradley, D. R. P. 98708, Ofen, drehbares Rad mit Kammern. Z. ang. Ch. 1898, 881.

Siemens & Halske. Ofen. Unter der Abstichöffnung befindet sich ein dachförmiges Vorsatzstück, um Luftzutritt zu Elektroden zu verhindern und um freien Abfluss der Schmelze zu erzielen. Zur Abführung der Gase oder der Dämpfe des Reaktionsproduktes ist die innere Elektrode hohl. D. R. P. 97406. Ch. Z. 1898, 544.

Rathenau, Verbesserung des Ofens, D. R. P. 86226, durch Einführung einseitiger Schüttung. D. R. P. 99232. Z. ang. Ch. 98, 1019.

Wilson, Muma und Genossen, Ofen, D. R. P. 99956; Z. angew. Ch. 1898, 1170.

Allgemeines.

Moissan, Alkalicarbide Pariser Akad. 24. 1. 98, Ch. Z. 1898, 105.

Moissan & Williams Erdalkaliboride, C. r. **125**. 629.

Lebeau Beryllium und Be-Legierungen, C. r. **125**, 1172.

Lebeau, Verarbeitung von Beryll, C. r. **126**, 1203. Ch. Z. 1898, 380.

Mourlot krystallis. BaS, C. r. **126**, 643.

Mourlot krystallis. MgS, Pariser Akad. 18. 7. 1898. Ch. Z. 98, 624.

Mourlot krystallis. CaS u. SrS, Pariser Akad. 12. 9. 1898. Ch. Z. 98, 808.

Lebeau Beryllium-borocarbid, C r. **126**, 1347.

Williams Wolframcarbid WoC, C. r. **126**, 1722.

Horry, Verschmelzung von Ni-Erzen in Sault-St. Marie, Eng. und Min. J. 1898, **66**, 37.

Horry, Elektr. Schmelzung, El. World **26**, 1898, 784.

Caro & Frank, Cyanide, D. R. P. 95660 statt durch H_2O-Dampf (88363 u. 92587) kann N auch durch Metalloxyde zur CN-Bildung angeregt werden. Ch. Z. 98, 127.

Majorana, kunstl. Diamant, Rend. d. Accad. d. Linc. VI, 1. 1897.

Moissan, Metallcarbide aus Ca C_2 und Oxyden. C. r. **125**, 839.

Carbid etc.

Bullier, Flussspat als Flussmittel. Engl. P. 16255 (96). Ch. Z. 1897, 1069.

Fröhlich, Wertbestimmung des Handelscarbids, Acetylen 1898, **2**, 1. Ch. Z. 98. Rep. 24.

Landin, Carbid aus Torf (unter Zusatz von $CaCl_2$ oder Oxyden). Schwed. P. 8517. Engl. P. 4033 (98). Ch. Z. 1898, 82 und 105.

Landin, Carbide und Ofen, Schwed. P. 8557, Ch. Z. 1898, 82.

Acetylen-Fachausstellung. El. Z. **4**, 276.

Létang, Carbid mit Mischung von Glukose, Petroleum und $CaCO_3$ überzogen. Engl. P. 21572. Ch. Z. 1898, 164.

Bouvier, Masse zur Herstellung eines Gemischs von C_2H_2 und CO_2 ($CaCO_3$ + $NaHSO_4$) D. R. P. 95191. Ch. Z. 1898, 106.

Gustafsson, Schwed. P. 8593. Carbidpatrone. Ch. Z. 1898, 127.

Gin & Leleux, Dissociation von CaC_2, BaC_2, MnC_2. C. r. **126**, 236 u. 749. El. Z. **5**, 60.

Gin & Leleux, Gleichzeitige Gewinnung von CaC_2 und reinem Gusseisen. Révue techn. 1898, 42. Ref. Z. El. **4**, 473.

Le Chatelier, Magnetisches Eisensilicid. Als Einschluss in CaC_2. El. Z. **5**, 60.

Aschermann, gleichzeitige Gewinnung von Metall und Carbid aus Metallsulfid (geringerer Stromaufwand). D. R. P. 99342. Z. ang. Ch. 1898, 966. Ch. Z. 1898, 963.

Hubon, reiner Russ durch Explosion von C_2H_2 im Stahlzylinder unter Druck.

Kuhn, C_2H_2 Entwickler. D. R. P. 94738. Ch. Z. 1898, 82

Acetylen - Licht - Gesellschaft Basel. D. R. P. 95078. Entwicklung unter Druck. Ch. Z. 1898, 82.

Pictet, Entwicklung unter Kühlung. D. R. P. 95069. Ch. Z. 1898, 82.

Pictet, Entwicklung von luftfreiem C_2H_2. D. R. P. 98142. Z. ang. Ch. 1898, 786.

Macé. D. R. P. 95275. Ch. Z. 1898, 212.

Rossmarck & Daut, D. R. P. 95679. Ch. Z. 1898, 260.

Moissan, chem. reines CaC_2 ist weiss.

Berthelot, Phenol aus C_2H_2 vermittels der Acetylensulfosäure; Pariser Akadémie, 5.12. 1898, Ch. Z. 1898, 1068.

Bamberger, CaC_2-Analyse. Z. angew. Ch. 1898, 196.

Erdmann, 1) Grafit aus C_2H_2
2) neue Cu-Verbindung, daraus Kohlenwasserstoff
3) Metalle gegen C_2H_2
4) Metalloxydsalzlösungen gegen C_2H_2
5) Aldehyd aus C_2H_2
6) Synthesen mit C_2H_2
Acetylen I, 153, 165, 188. Ch. Z. 1898, 869.

Bamberger, NH_3 im C_2H_2. Z. angew. Ch 1898, 720.

Bergmann, D. R. P. 96427. Grafit aus C_2H_2 oder CaC_2 durch H_2O_2 unter Druck in der Wärme. Ch. Z. 1898, 323.

Ullmann, Carbidpraeparat für reines C_2H_2 (unter Zusatz von Oxydationsmitteln) D. R. P. 98762. Ch. Z. 1898, 759.

Macé, C_2H_2-CH_4-H-Gemisch. (Zersetzung einer CaC_2- und MnC_2-Mischung.) D. R. P. 98076. Ch. Z. 1898, 654.

Bullier's Patent ungültig erklärt (auf Veranlassung der Gold- und Silber-Scheideanstalt).

Frank, Reinigung von C_2H_2 durch saure Metallsalzlösungen. D. R. P. 99490. Z. angew. Ch. 1898, 1050. Ch. Z. 1898, 977.

Hartenstein, CaC_2, SiC und AlC_2 aus Hochofenschlacken in Konvertern durch elektr. Erhitzung. Am. P. 596749. Z. El. **5**, 46.

Nikolai, Carbidmaschine, Acetylen I, 121. Z. El. **5**, 125.

Yvon, CaC_2 zur Entwässerung von Alkohol. C. r. **125**. 1181.

Hewes, Bildung von Oxyden und Sulfiden im CaC_2 durch Zusatz von MnO_2 verhindert. Am. P. 596999.

Borchers, CaC_2 ohne Elektrizität.

Bredig, C_2H_2 aus Petroleum. Z. El. **4**, 515.

Anorganische Verbindungen.

Winteler, aktiver Zustand der Gase. Z. El. **4**, 342.

Latschinow, Erzeugung von O. u. H. (L'industrie électrochim. 1,76.) Ch. Z. 98. Rep. 30.

Nithak, NH_3 und NO_3H aus N-haltigem Wasser. D. R. P. 95532. Ch. Z. 98, 140.

Wing, Grafit aus Kohle. Am. P. 598549. Ch. Z. 98, 163.

Nithak, N-Verbindungen aus Luft. D. R. P. 95532.

Hammerschmidt & Hess, O- und H-Gewinnung. Ch. Z. 1898, 123.

Winssinger, O u. H nach Garuti. Ch. Z. 98, 609.

Gross, Bythium, El. Z. 5, 48.

Alexander, Nichtexistenz von Bythium (Zur Zerlegbarkeit des S). Z. El. **5**, 93.

Haber & Grinberg, El. der Salzsäure (sowie über Kathodische Pb-Abscheidung). Z. anorg. Ch. **16**, 198 u. 438. Ch. Z. 98, Rep. 91.

O. u. H. Strecker, beste Bedingungen zur Herstellung von Metalloxyden nach Luckow. Electrician 98, **41**, 17.

Hove und O'Neal, Bildung von Alaunen durch Elektrolyse. Chem. Trade Journ. **23**, 277; Chem. Zeit. 1898, Ref. 302; Z. angew. Ch. 1898, 1108.

Haber und Grinberg, elektrol. H_2O_2-Bildung. Z. anorgan. Ch. **18**, 37.

Elektrochem. Industrie - Gesellschaft. Luckow's Verfahren verbessert. D. R. P. 99121. Z. ang. Ch. 98, 968.

Dill, Metallphosphide durch El. einer conc. Phosphorsäure- oder Phosphatlösung mit einer Kohle- und einer Metallelektrode. D. R. P. 99128. Z. angew. Ch. 98, 968. Ch. Z. 98, 997.

Richards & Röpper, Herstellung von Metallsulfiden, Metall als Anode, Elektrolyt ein Hyposulfit. Am. P. 602873. Ch. Z. 1898, 408.

Ozon.

Verley, Apparat Engl. P. 17228 (96).
Otto, D R. P. 96400, Apparat, kein Dielektr., eine Elektrode fest, die andere rotierend (mit Erhöhungen). El. Z. 5, 128. Ch. Z. 98, 338.
Andréoli, Sterilisation von Wasser nach Tindal. L'électricien 98, 15, 226.
Yarnold, Apparat, Am. P. 580244.
Irving, Ozon an der Anode bei Elektr. von Cu SO_4-Lösung; Apparat dazu. Am. P. 596936.
Van der Steen & Schneller, Am. P. 587770, zuerst ozonisieren, dann kühlen, dann nochmals ozonisieren. Z. El. 5, 121.
Andréoli, neue Apparate. Al-Gitter gegenüber Al-Platte. L'Électricien 1898, 369.
Andréoli, Apparat (Elektroden hohl, gekühlt), D. R. P. 96058. Ch. Z. 98, 283.
Electric Refining and Rectifying Co., Apparat, 2 konzentr. Hohlcylinder mit gerauhten Oberflächen. Sauerstoff vorher stark gekühlt. Engl. P. 29966 (1896).
Andersson & Dittrich, Apparat, ebenfalls doppelwandige Röhren. Am. P. 577523.
Bohm, Apparat, übereinander geschichtete, beiderseits offene Glasrören, darin beiderseits ⊓_⊓_⊓_-förmig gebogene Drähte. Engl. P. 7177 (1897).
Ortt, Apparat, messerförmige Elektroden gegenüber einer Platte. D. R. P. 99684. Z. angew. Ch. 1898, 1083; Ch. Z. 1898, 1070.

Organische Chemie.

Löb, D. R. E. 96500, polym. p-Amidobenzylalkohol aus Anilin in stark saurer Lösung in Gegenwart von HCHO, Ch. Z. 98. 127.
Löb, Reduktion der Nitrogruppe,
1) $NO_2 \cdot C_6H_5$ in Gegenwart von HCHO → Anhydro-p-amidobenzylalkohol
2) $NO_2 \cdot C_6H_5 \cdot p \cdot CH_3$ in Gegenw. v. HCHO.
Löb, Condensationsprodukte aus Formaldehyd und arom. Nitrokörpern, D. R. P. 99312, Z. ang. Ch. 1898, 966; Ch. Z. 98, 963.
Kauffmann, Reduktion von Aldehyden und Ketonen, Z. El. 4, 461.
Haber, stufenweise Reduktion von Nitrokörpern, Z El. 4, 506.
Löb, gemischte Azokörper etc. durch Red. von Nitrokörpern in alk. Lösung, Z. El. 4, 537.
Binz, el. Indigokupe, Z. El. 5, 5 und 103.
Alefeld & Vaubel, Farbstoffe aus Phenolen, Ch. Z. 98, 297.
Haber, Darst. v. Phenyl-β-Hydroxylamin, Z. El. 5, 77.
Schall & Kliem, Nitrobenzol aus o-Nitrobenzolsulfosäure, Z. El. 5, 256.
Schall & Kraszler, Dithiondisulfide, Z. El. 5, 225.
Elbs, Kopp & Schwarz, Azo- und Hydrazokörper aus arom. Nitrokörpern und Hydrazokörpern, Z. El. 5, 108 und 113.
Tryller, Nitrirung von Nitronaphtalin ohne Schwefelsäure, D. R. P. 100417. Z. ang. Ch. 98, 1080.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering, Tropinon-Willstädter liefert Tropin, kein Ψ-Tropin, D. R. P. 96362, Ch. Z. 1898, 284.
Bandow & Wolffenstein, Hydrocotarnin aus Cotarnin, Berl. Ber. 1898, 31, 1577.
Tröger & Ewers, El. der Na-Salze Cl-substituierter Fettsäuren, J. pr. Ch. 1898, 58, 121.
Widera, Elektrol. von Nitroso-α-pipecolin und Nitrosotetrahydrochinolin, Berl. Ber. 31, 2276.
Wülffing, m-Nitranilin zu m-Diamidoazobenzol und m-Diamidohydrazobenzol reduziert, daraus m-Diamidobenzidin, D. R. P. 10023. Z. ang. Ch. 98, 1055.
Wülffing, Nitrobenzol zu Azo- und Hydrazoverbindungen reduziert in neutraler alkoholischer Acetatlösung, D. R. P. 100234; Z. ang. Ch. 98, 1080.
Berthelot, Elektrochem. Synthesen, Pariser Ak. 21. 2. 98, 7. 3. 98, 14. 3. 98, Compt. rend. 126, 561. 567, 616, 609, 671, 681, 691, 775.
De Hemptinne, Synthesen durch Funkenentladung, Bull. Acad. Belg. (3) 34, 269.
Slosse, Synthese von Harnstoff und eines Zuckers, Ass. belg. d. chim. 18. 6. 98.
Mixter, Synthesen durch Funkenentladung, Amer. J. Science (4) 4, 51.
Deiniger, Künstliches Altern von Wein, Amer. P. 584050.
Osswald, Versuche zur Entfuselung von Spiritus gaben kein gutes Resultat, Z. Spiritusind. 21, 116; Ch. Z. 98, Rep. 153.
Nodon, Bretonneau & d'Alton Shee, App. zur Seifengewinnung mit Hülfe der Elektrol. Engl. P. 27129 (1897).
Burton, Elektr. Gerben, El. World 32, 402; Ch. Z. 1898, Rep. 303.
Peters, Reinigung und Entfärbung von Zuckersäften durch gleichzeitige Einwirkung von Ozon und Elektrizität, Z. El. 5, 266.

Alkalien, Chlor, Chlorate u. s. w.

Pataki, Festhaften von Erdalkalihydroxyden auf Kathode durch Zusatz von Eisensalzen, D. R. P. 95754, El. Z. **5**, 62; Ch. Z. 1898, 141.

Bischoff & Förster, El. von Ca Cl_2. Z. El. **4**, 464.

Frank, gleichzeitige Gew. von Alkali, Cl und Zn, zwei Diaphragmen
(+ Na Cl | Na Cl | Zn Cl_2 —)
D. R. P. 95720, El. Z. **5**, 82; Ch. Z. 98, 283.

Hargreaves - Bird - Prozess, Moniteur scient. 11. 1. 87; Eng. and Min. J. **65**. 611; Z. El. **5**, 149; El. Z. **5**, 106; Ch. Z. 98, 650, Ref. 164; Intern. Congress Wien (Lucion).

Öttel, El. von Ca Cl_2-Lös., Z. El. **5**. 1.

Winteler, El. von Chloralk., Z. El. **5**, 10, 49, 217.

Wohlwill, El. von Chloralk., Z. El. **5**, 52.

Taylor, Engl. P. 6929 (97), auf jeder Seite der Elektroden Glasjalousieen zur Verhinderung des Mischens.

Schöller, Theorie der Bildung der Alkaliamalgame, Z. El. 5, 259.

Kershaw, Hulin-Verfahren, Electrician **40**, 623; Ch. Z. 1898 Rep. 91.

Bell, Apparate D. R. P. 95764, El. Z. **5**, 83; Ch. Z. 98, 228.
(Anode dach-, kasten-, rinnen-, glockenförmig, oben isoliert, unten offen. Hg-Kathode auf Diaphragma.)

Arlt, Apparat D. R. P. 95791, El. Z. **5**, 108 (früher erwähnt).
Chem. Fabr. Elektron, Apparat mit Zersetzung des Amalgams durch Zerstäubung mittels Luft. D. R. P. 99956; Z. angew. Ch. 1898, 1172; Ch. Z. 1898, 1070.

Störmer, Verbesserter Amalgamwaschapparat. Dureh Amalgam geht rotierende Trommel aus Stäben. D. R. P. 96386. 29; Ch. Z. 1898, 323.

Brunel, Apparat D. R. P. 96020, El. Z. **5**. 109; Ch. Z. 1898, 228.

Winteler, Perchlorate, Ch. Z. 98, 89.

Förster, Perchlorate, Z. El. **4**. 386.

Vaubel, Chlorate und Hypochlorite
(an Anode Na H CO_3, an Kathode Na Cl bei 60°)
Ch. Z. 1898, 331, 427. Dazu

Ferchland & Freudenberg, Ch. Z. 1898, 385. 470.

Wartner, Baumwollebleicherei, El. Z. 4, 261.

Beebe, Hypochlorite, L'éclairage électr. 1898, **14**, 73; Ch. Z. 98 Rep. 64.

Al.-Industrie A.-G. Neuhausen, App. z. feurig - fluss. Elektrolyse, Kathoden mit runden oder konischen Köpfen, dicht unter Oberfläche des Elektrolyten, Engl. P. 21027. (96).

Rathenau & Suter, App. z. Herst. der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle D. R. P. 96672. El Z. **4**, 176; Ch. Z. 98, 407.

Moissan, Ca aus CaI_2, C r. **126**, 1752.

Elektroanalyse.

Campbell & Champion, Sn in Sn-Erzen, J. Amer. Ch Soc. **20**, 687, Ch. Z. 98 Rep. 264.

Revay, Trennung des Cu von Ag, Hg, As, Z. El. **4**, 313. 329.

Neumann, Trennung des Cu von Ni, Co, Fe, Zn, Z. El. **4**, 316, 333.

Ducru, 1) Ni und Co von Eisen, 2) Ni im Nickelstahl, Bull. soc. chim. Paris (3) **17**, 881.

Mayençon, qual. Nachweis von PO_4 H_3, Revue techn. 1897, 398.

Paweck, Zn-Bestimmung 1) aus alkalischer Lösung mit amalgamirter, 2) aus saurer Lösung mit nicht amalgamirter Drahtnetz-Kathode, Z. El. **5**, 221.

Hollard, Bronzen und Messing, Compt. rend. **124**, 1451.

Stortenbeker, Trennung von Cd und Fe, Z. El. **4**, 409.

Küster & Steinwehr, Ag aus salpetersaurer Lösung und Trennung von Cu. Z. El. **4**, 451.

Cöhn, Trennung von Co und Ni (als CoO_2), Z. El. **4**, 501.

Engels, Trennung der Metalle der SH_2-Gruppe, Dissertation Bern 1898; Z. El. **5**, 37.

Speketer, Trennung von Cl, Br und J. Z. El. **4**, 539.

Käppel, Mn und Trennug desselben von Fe, Z. anorgan. Ch. **16**, 268.

Bock, partielle Anwendung der Elektrolyse bei der Goldprobierung, Ch. Z. 98, 358.

Rimbaeh, Cd, Z. analyt. Ch. **37**, 284.

Smith & Wallace, Ur, Cd, J. Amer. Chem. Soe. J. 1898, **20**, 279; El. Z. **5**, 167.

Ulke, 1) Cu in Schlämmen. 2) Cu und Ni in Erzcu, Ch. Z. 98, Ref 126; Eng. and Min. Journ. **65**, 430.

Neumann, Ni in Gegenwart von Fe, Ch. Z. 1898, 31.

Klepetko und Heath, As und Sb in Raffinatkupfer, Transact. Am. Inst. Min. Eng. Atlant. City Meet. 1898; Ch. Z. 1898, Ref. 187.

Hollard, Pb in techn. Metall und in Legirungen, Bull. soc. chim. 1898, 3. sér. **19**, 911.

Litteratur.

Peters, Angew. Elektrochemie II, III.

Minet, Fours électriques.

Schoop, Planté-Akkumulatoren.
Schoop, Handbuch der Akkumulatoren.
Haber, Grundriss der techn. Elektrochemie.
F. Ahrens, Goldindustrie im Transvaal.
Minet, L'Électrochimie.
Minet, Les théories de l'électrolyse.
Zacharias, Transportable Akkumulatoren.
Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie IIII.
Neuburger, Elektrochemiker-Kalender.
Becker, Manuel de l'électrométallurgie et de l'électrochimie.
Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.
Langbein, galvan. Metallniederschlage, 4. Aufl.
Ca Ca_2 und C_2H_2: Pelissier-Ludwig.
Liebetanz.
Dommer.
Visbeck.
Lefèvre.

Neue Fabriken u. s. w.

Dellbrück bei Köln, Luckow's Bleiweiss- und Metalloxydverfahren.
Niagara, Phosphor nach Readman, Z. El. 4. 393.
Weston Point, Castner-Kellner-Werke vergrössert, Z. El. 4, 393.
Grenoble, Blei- Alkalien nach Hulin, Z. El. 4, 393.
Foyers, Détails, J. Soc. Ch. Ind. 1898, 308, Z. El. 5, 44.
Lachine Rapids & Land Co. (Canada), Energiekosten, El. World 1878, 31, 743; Z. El. 5, 97.
Sault-St. Marie (Canada) Werke, El. World 1898, 32, 6; Z. El. 5, 100.
Canal von Berga bei Barcelona, Carbidfabrik (Casseler Treber-Troeknung).
Andeer (Schweiz), Siemens Halske.
Hasslund bei Frederikstad (Norwegen), zunachst Carbid, später Metalle etc.
Lauterbach (Solothurn), Carbidfabrik.
Thusis (Graubunden), Carbidfabrik.
Passarge (Ostpreussen), Carbidfabrik.
Almissa (Dalmatien), Carbidfabrik, Chlor, Alkalien, Aluminium.
Frankfurt a. M., El. chem. Fabrik (Natrium).
Zombkowice und Gzichow bei Sosnowice (Polen), Alkalien und Chlorkalk.
Piesdorf, Versuchsanlage für Say-Grammezuckerreinigung.

REFERATE.

Technische Behandlung von Smaragd im elektrischen Ofen. P. Lebeau. (Comptes rendus 1898, CXXVI, 1202.)

Verfasser hatte bereits früher beobachtet, dass man Smaragd im elektrischen Ofen vollstandig reduzieren konne und stellte einige Versuche im Grossen an.

100 kg Smaragdpulver wurden mit 50 kg Koks gemischt und eine Stunde lang in einem Carbidofen mit einem Strom von 1500 Ampères erhitzt. Man erhielt zwei Schichten, von denen die obere hauptsächlich Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde enthielt, während die untere, krystallinische Schicht grosstenteils aus krystallisiertem Silicium (bis 80 pCt.) bestand. Es ware so die Moglichkeit einer technischen Gewinnung von Silicium gegeben; Beryllerde dagegen wurde in nennenswerten Mengen nicht isoliert.

Um dies zu erreichen, ersetzte Verfasser die Kohle durch ein energischeres, reduzierendes Agens, das Calciumcarbid.

50 kg Samaragdpulver gemischt mit 50 kg gepulvertem Calciumcarbid wurden in einem Carbidofen $1^1/_2$ Stunden lang mit einem Strom von 1500 Ampères erhitzt. Man erhielt eine geschmolzene Masse von 31,5 kg von graugrüner Färbung, die an der Luft zerfällt, und aus welcher durch Digestion mit einer gesättigten Ammoniumkarbonatlosung oder mit Fluorstoffsäure ca. 90 bis 95 pCt. der im Smaragd enthaltenen Beryllerde gewonnen werden konnte. Z.

Elektrolyseur von Brochoki zur Darstellung von Hypochloriten. (L'Eclairage Electrique 1898, 22.)

Mit dem Elektrolyseur von Brochoki hat man verschiedene eingehende Versuche angestellt, welche nach »Traité pratique du blanchement des fils de tissus de lin et de coton« folgende Resultate ergeben haben:

1. Die erhaltene Losung des unterchlorigsauren Natrons zeigt hochstens einen Gehalt von 1,5° bis 2° (n. franzos. chlorometr. Methode), im Durchschnitt jedoch nur 1°, da der Abfluss des Elektrolytes zur Vermeidung einer Temperaturerhohung sehr schnell erfolgen muss. Die geringe Konzentration hat den Nachteil, dass grosse Reservoirs erforderlich sind.

2. Die Losung hat eine starke Entfärbungskraft. Man kann mit derselben bei einem Gehalt von 1,25° Leinengewebe in 40 Minuten bleichen, welches Verfahren bei Verwendung von Chlorkalk (2°) unter sonst gleichen Verhaltnissen einen Zeitraum von 80 Minuten erfordern würde.

3. Die betreffende Flüssigkeit ist sehr unbeständig. Von einem Tag bis zum anderen Morgen sinkt der Gehalt von 1,5° auf 0,75°; die Zersetzung erfolgt dann langsamer. Durch Hinzufügen von etwas Natron verleiht man der Lösung eine grossere Haltbarkeit.

4. So lange die Oberfläche der Kathoden (Bleiplatten) noch metallisch rein ist, verursacht

eine Lösung von Seesalz von 6° Beaumé nur einen schwachen Widerstand; nach Oxydation derselben wird dieser aber so hoch, dass man eine stärkere Lösung (20 bis 24° B.) verwenden muss. Der Verbrauch an Seesalz ist beträchtlich; wenn man auch das nicht umgewandelte Salz durch Konzentration und Krystallisieren wiedergewinnen kann, so entstehen doch dadurch weitere Kosten.

5. Elektrolysiert man die Lösung von neuem nach dem Bleichen, so findet man, dass die Ausbeute beim zweiten Verfahren sehr gering ist, nämlich nicht mehr als 10 bis 15 pCt der theoretisch berechneten.

Was den Apparat anbetrifft, so sei derselbe nur kurz beschrieben: Er besteht aus einem Gefäss, bei welchem die beiden Enden eine verschiedene Höhe besitzen, und welches durch vier der Reihe nach an Höhe abnehmende Zwischenwände in 5 Abteilungen getrennt ist, so dass der in die erste Abteilung gelangende Elektrolyt von hier in die zweite, von dort in die dritte etc. fliesst. Die Elektroden bestehen aus Platingaze und Bleiplatten und sind so angeordnet, dass zwischen drei der letzteren zwei Platinelektroden aufgehängt sind. Jede Abteilung zerfällt wieder in zwei Unterabteilungen. Der Apparat bietet übrigens in bezug auf seine Anordnung nichts neues. Er bildet eigentlich eine Gruppe von 5 Elektrolyseuren, wodurch die Konstruktion vereinfacht wird. Andererseits sind jedoch die Platinelektroden zu teuer, und die Abnutzung erfolgt zu schnell.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Galvanisches Element. — Industriewerke Kaiserslautern G. m. b. H. in Kaiserslautern. D. R. P. 97713.

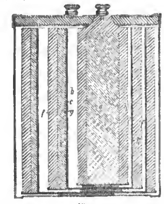


Fig. 90.

Der mit depolarisierender Masse a gefüllte und unten durch eine Metallplatte verschlossene Braunsteinzylinder b steht auf isolierender Unterlage in dem Zinkzylinder c, der an seiner Aussenseite einen Kupferüberzug k trägt und exzentrisch in einen zweiten Braunsteinzylinder f derart eingesetzt ist, dass er diesen auf einer Mantellinie berührt. Der zwischen beiden verbleibende Raum ist mit depolarisierender Masse g gefüllt. Dieses Ineinanderschachteln kann je nach der verlangten Spannung fortgesetzt werden.

Formierung von Sammlerelektroden. — Charles Pollak in Frankfurt a. M. D. R. P. 97821.

Die Elektroden werden vor der in gewöhnlicher Weise vor sich gehenden Formation behufs Abkürzung der letzteren mit einer dicken Oxydschicht auf elektrolytischem Wege versehen. Dies geschieht dadurch, dass die Elektroden in elektrolytischen Zellen bei einer zwei Volt pro Zelle nicht überschreitenden Spannung vorteilhaft ohne Anwendung von Vorschaltwiderständen vorformiert werden, wodurch die Bildung von Superoxyd verhindert wird und vorwiegend niedere Oxydationsstufen entstehen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kohlrausch, Dr. F., Präsident der Physikalisch-Technischen Reichs-Anstalt und **Holborn, Dr. L.,** Mitglied derselben. **Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen. Methoden, Resultate und chemischen Verbindungen.** Mit in den Text gedruckten Figuren und einer Tafel. Leipzig 1898. Verlag von B. G. Teubner. Preis M. 5.

Die Untersuchungen über das Leitvermögen sind bisher eigentlich nur dem rein wissenschaftlich arbeitenden Physiker und Chemiker zugänglich gewesen, und die Anwendung, welche man aus den zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand zog, erstreckten sich hauptsächlich nur auf das Laboratorium. Die chemische Technik hat von alle diesem eigentlich keine Anwendung gemacht und es ist — wie die Verfasser in der Vorrede aussprechen — ihr Wunsch, das Leitvermögen auch der angewandten Chemie zugänglich und dienstbar zu machen. Das Werk enthält so ziemlich Alles, was bisher über diesen Gegenstand geschrieben worden ist, und zahlreiche Litteraturhinweise ermöglichen ein tieferes Eingehen in die Materie. Neu ist in dem Werke die Beziehung des Leitvermögens auf Magohms, und es ist wünschenswert, dass sich diese Grösse bald überall einbürgern möge. Wir wollen hoffen, dass das Werk seinen Zweck erfüllt und insbesondere auf dem Gebiete der angewandten Elektrochemie neuen und rationelleren Arbeitsmethoden den Weg ebnet.

Teichmüller, Dr. J. Die elektrischen Leitungen. Ein Lehrbuch für Studierende. Zwei Teile. 1. Teil: Wirkungsweise und Berechnung der elektrischen Gleichstrom-Leitungen. Mit 138 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart 1899. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 10.

Dieses Werk ist aus den Vorlesungen des Verfassers, welche derselbe an der Technischen Hoch-

schule zu Karlsruhe hielt, hervorgegangen. Es ist der Zweck desselben, gerade solchen Studierenden eine Hülfe zu gewähren, welche mit geringer Vorbildung an das Studium der elektrischen Leitungen herantreten. Infolgedessen ist die Behandlungsweise des Stoffes eine von Stufe zu Stufe fortschreitende, und gerade in diesem Umstande liegt der Hauptvorzug des Werkes. Auch schwierigere Probleme werden so verständlicher, das Studium des Stoffes wirkt niemals ermüdend, und da auch der erläuternde Text in einer äusserst klaren und leicht verständlichen Sprechweise geschrieben ist, so können wir das Werk allen Studierenden nur aufs Wärmste empfehlen. Die umfassende Behandlung des Gegenstandes macht dasselbe aber auch für den bereits Weitervorgeschrittenen zu einem wertvollen Nachschlagewerk, bei dem er sich in vielen Fällen Rat und Hülfe holen kann. Die Ausstattung ist eine in jeder Hinsicht vorzügliche and der Preis ist im Verhältnis zu demselben ein wirklich mässiger zu nennen. Wir zweifeln deshalb nicht, dass das Werk sich bald recht viele Freunde erwerben wird.

Langbein, Dr. Georg, Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. Mit 116 Abbildungen. Vierte auf Grund neuester Beobachtungen wesentlich verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1898. Verlag von Julius Klinkhardt. Preis M. 6,50.

Das schon seit einer ansehnlichen Reihe von Jahren rühmlichst bekannte Werk liegt nunmehr in 4. Auflage vor. Diese Auflage enthält dieselbe Anordnung des Stoffes, wie die früheren Auflagen, doch sind überall die neuesten Erfahrungen und Veröffentlichungen auf diesem Gebiete berücksichtigt worden. Ein besonderes Kapitel ist diesmal den quantitativen Bestimmungen der Gehalte der am meisten gebräuchlichen Bäder gewidmet worden, so dass das Werk ein vollständig abgeschlossenes Ganzes bildet.

Picon, R. v., Ingénieur des Arts et Manufactures. **Canalisations électriques. Lignes aériennes industrielles.** Petit in 8° (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoires) Broschiert 2 Fr. 50 c. Kartonniert 3 Fr. Librairie Gauthier-Villars, Paris.

Das Werk von Herrn R. v. Picon ist, wie wir glauben, wohl das erste, welches über diesen Stoff geschrieben ist. Die Aufgabe die sich der Autor stellte, ist, die erforderliche Beschaffenheit des Materials zusammenzufassen und die Mittel zur Prüfung desselben anzugeben. Im ersten Teil behandelt er das Material: Isolatoren, Eisenteile, Konsolen, Eisen und Holzmasten. Mit möglichster Einfachheit ist die Art und Weise angegeben, die Spannung des Metalls zu prüfen. Der zweite Teil enthält Anlage und Zugängigkeit der Linien, ihren Schutz sowohl gegen Blitzschlag wie gegen die Drähte anderer Leitungen. Die Details bezüglich Verbindung von Kabeln, Löthen, Aufhängung an den Tragseilen u. s. w. geben diesem Teil einen grossen praktischen Wert. In einem 3. Kapitel endlich sind Abbildungen und Berechnungsbeispiele gegeben, welche die Anwendung der Formeln des Werkes auf alle praktisch vorkommenden Fälle erleichtern.

GESCHÄFTLICHES.

Die Firma Fiedler & Jaeckel in Berlin SW., Hollmannstrasse 16, Akkumulatorenfabrik, sendet uns über die Dimensionen und Eigenschaften ihrer Akkumulatoren folgende Zusammenstellung:

Dimensionen einer Platte.	Gesamtgewicht in kg	Stromdichte in Ampère.	Entladungsdauer in Stunden.	Kapazität i. Amp. St. kg Anodenmasse.	Kapazität i. Amp. St. kg Elektroden.	Füllsäure in Graden Beaumé.	Endspannung in Volt.
12,5 × 21 cm = 5,25 dm²	+ 870 gr. − 720 gr.	1,0	6	75	34,2	21	1,8

Für Messungen von hohen Temperaturen bis zu 1600° C wird von der Aktiengesellschaft Siemens & Halske ein Pyrometer, bestehend aus einem Thermoelement und einem elektrischen Spannungsmesser, gebaut. Der Apparat folgt, wie aus den vorliegenden Mitteilungen zu entnehmen ist, den Schwankungen der Temperaturen durchaus sicher. Für die Thermoelemente, die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit Prüfungsschein versehen werden, garantiert diese eine Genauigkeit von etwa 10° C, der Spannungsmesser arbeitet mit einer Genauigkeit von etwa 102 Skalenteilen der mit 180 Teilstrichen versehenen Milli-Volt-Skale, was einer Genauigkeit von etwa 2° C entspricht.

Das Trocken-Element „Hansa" (D. R. G. No. 101776) des »Elektrotechn. Installationsbureau »Hansa«, Hamburg, Kaiser-Wilhelmstrasse 33, hat vor anderen Trocken-Elementen den Vorzug, nie austrocknen zu können; letzteres wird durch den Zusatz eines chemischen Präparates vermieden, wodurch dem Element zugleich eine ganz ausserordentliche Leistungsfähigkeit und ein grösstes und schnellstes Regenerationsvermögen verliehen wird. Ferner ist eine Austreibung des Elektrolyten vollständig ausgeschlossen, wie solche bei anderen Systemen durch Kurzschluss und bei starkem Gebrauch, sowie plötzlichem Temperaturwechsel oder grosser Wärme oft vorkommt. Dasselbe hat bei seiner Prüfung 300 Stunden ununterbrochen bei Glocken funktioniert. — Die »Hansa-Füllung« (D. R. G. M. No. 101777), welche auch für alle nasse Elemente zu verwenden ist, wird in Flaschen abgegeben; das gewöhnliche nasse Zink-Kohle-Element wird nur anstatt mit Salmiak mit »Hansa-Füllung« getränkt. Es sei noch bemerkt, dass einem allgemeinen Uebelstande dadurch abgeholfen ist, dass die »Hansa«-Trockenelemente nicht, wie gewöhnlich, mit einem Kupferdraht, sondern nur mit Klemmen versehen sind, was grosse Vorteile für die paarweise Hintereinanderschaltung bietet.

2

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 11. 1. Februar 1899.

BEITRÄGE ZUR CHEMISCHEN, INSBESONDERE ZUR ELEKTROCHEMISCHEN THEORIE.

Von *Rudolf Mewes*.

(S. a. diese Ztschr. IV. S. 167.)

III.

Zu wissenschaftlich umfassenderen und theoretisch gesicherteren Resultaten gelangt man nach der Vibrationstheorie durch Bezugnahme auf die Absorption und Emission der Wärme bei den chemischen Verbindungsprozessen.

Die durch die Raumverminderung entbundenen Wärmemengen werden, wie schon in einer früheren Arbeit bemerkt wurde, durch die als Mass des Absorptions- oder Emissionsvermögens dienende brechende Kraft n^2-1 gekennzeichnet; es müssen demnach dem sachlichen Vorgang entsprechend die brechenden Kräfte mit abnehmenden Volumen grösser und mit zunehmenden Volumen kleiner werden, also dem Volumen umgekehrt proportional sein. Für das Beispiel des Wassers ist das Volumen von $H_2 + O$ vor der Vereinigung gleich rund 22 222 Liter + 12 300 Liter = 34 522 Liter, nach der Vereinigung gleich 18 Liter, während die brechende Kraft des Gasgemisches vor der Vereinigung gleich 0,000 366 und die brechende Kraft des gebildeten Wassers 0,69 ist. Nach der Theorie muss sich verhalten

$$\frac{34522}{18} = \frac{0{,}70}{0{,}000\,365}.$$

Durch Ausrechnen der beiden Quotienten erhält man 1973 = 1920, auf beiden Seiten also fast genau denselben Wert. Aus der vorstehenden Gleichung erhält man bekanntlich das neue Verhältnis

$$34522 - 18 : 0{,}70 - 0{,}000\,365 = 34522 : 0{,}70,$$

d. h. in Worten, die Zwischenvolumenänderung verhält sich zum Unterschied zwischen der brechenden Kraft der entstandenen Verbindung und der brechenden Kraft des Gemisches aus den Elementen vor der Verbindung, wie die entbundene Wärmemenge zur brechenden Kraft der erhaltenen Verbindung. Andererseits kann man aber auch setzen:

$$34\,522 - 18 : 0{,}70 - 0{,}000\,365 = 18 : 0{,}000\,365.$$

Die vorstehenden Beziehungen haben sich aus dem Grundgesetz ergeben, dass die Atome ihre Grundeigenschaften unter allen Umständen qualitativ und quantitativ unverändert beibehalten, mögen sie sich mit einander vermischen oder auch zu chemischen Verbindungen oder zu grösseren Atomgruppen vereinigen. In dem vorliegenden Falle ist die Wärmeabgabe und die dadurch bedingte Veränderung des Zwischenvolumens oder der brechenden Kraft für jedes Atom eine konstante Grösse; diese Grösse, d. h. der Betrag der Wärmetönung, welcher den einzelnen Elementen eigen ist, stellt den Verlust oder den Gewinn an lebendiger Kraft der schwingenden Aetheratome der Gewichtseinheit eines Elementes dar und ist nach

der in Abschnitt I. aus abgeleiteten Grundgleichung:

$$N = \frac{n^2-1}{M} \cdot \frac{2\pi^2}{T^2} \cdot m^1 (a^1)^2,$$

folglich, da nach den daselbst gegebenen Auseinandersestzungen $\frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot ni\,(\grave{a})^2$ als unveränderlich zu betrachten ist, der brechenden Kraft n^2-1 direkt, dem spezifischen Gewichte M dagegen umgekehrt proportional Dieser Quotient $\frac{n^2-1}{M}$, der für jedes Element einen in allen Aggregatzuständen konstanten Wert besitzt, kann nach den vorstehenden Auseinandersetzungen sowohl als auch nach der vorstehenden Grundgleichung als Mass des Betrages der Wärmetönung dienen, welchen die Gewichtseinheit eines Elementes beim Eingehen einer chemischen Verbindung für seinen Teil entbindet. Nun vereinigen sich aber die Elemente nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, den Atom- oder Verbindungsgewichten miteinander; folglich ist der Gesamtbetrag, welchen ein Element zur Wärmetönung beiträgt, gleich dem Produkt aus dem Quotienten $\frac{n^2-1}{M}$ und dem Atom- oder Verbindungsgewicht a. Die gesamte Wärmetönung ist dagegen gleich der algebraischen Summe dieser Produkte, dem sogenannten Absorptions- oder Schwächungsbezw. Strahlungsäquivalente. Nach der benutzten Grundgleichung ist aber die erhaltene Wärmetönung auch gleich dem Produkt aus dem Quotienten der brechenden Kraft in die Dichte und dem Molekulargewicht, dem Absorptionsäquivalent der entstandenen Verbindung, so dass man den einfachen Satz erhält:

„Das Absorptionsäquivalent einer chemischen Verbindung ist gleich der Summe der Absorptionsäquivalente der darin enthaltenen Elemente oder Radikale. Diese Aequivalente sind gleichzeitig die Wärmetönungen der Einzelelemente und der Verbindungen."

Dem hier abgeleiteten Gesetze sind Arago und Biot in ihren Untersuchungen über die brechenden Kräfte von Gasgemischen ziemlich nahe gekommen, während Landolt, Dale und Gladstone von der von jenen eingeschlagenen richtigen Basis wieder abgewichen sind. Das von Arago und Biot aufgefundene Gesetz bezieht sich nur auf Gasgemische, deren Bestandteile nicht chemisch auf einander wirken (Pogg. Ann. Bd. VI.). So besteht z. B. ein Volum Chlorwasserstoffgas aus $^1/_2$ Volumen Wasserstoff + $^1/_2$ Volumen Chlor, die ohne Kondensation zusammentreten.

In der Verbindung ist nun die Dichtigkeit des Wasserstoffgases die Hälfte von der des freien Wasserstoffgases unter gleichem Druck; ebenso die des Chlors. Nach dem Biot-Arago'schen Gesetze sind daher die brechenden Kräfte, die der Luft unter gleichem Drucke gleich 1 gesetzt,

des Wasserstoffs in der Verbindung
$0{,}5 \cdot 0{,}470 = 0{,}235$,
des Chlors in der Verbindung
$0{,}5 \cdot 2{,}623 = 1{,}3115$,
die der Verbindung gleich der Summe beider $= 1{,}5465$.

Die Beobachtung hat dagegen nach Wüllner Bd. II, S. 161 für dieses zusammengesetzte Gas ergeben 1,527, der Unterschied 0,0195 ist viel zu gross, als dass er den möglichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnte.

Man beobachtet nach Dulongs Angabe im Fernrohr noch eine Verschiebung der Marke bei einem Druckunterschiede von 0,25 mm. Wäre demnach in diesem Falle die Beobachtung der brechenden Kraft der Chlorwasserstoffsäure um diesen ganzen Wert fehlerhaft, so würde der Fehler noch nicht 0,001 im schliesslichen Resultate ausmachen. Aehnliche Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung, welche bei der Cyanwasserstoffsaure sogar auf 0,130 und beim Stickoxydul auf 0,228 steigen, nie aber einen kleineren Wert erhalten als in unserm Beispiele, zeigen alle übrigen zusammengesetzten Gase.

Im Gegensatz zum Gesetz von Biot und Arago, welches sich auf die brechende Kraft n^2-1 bezieht, habe ich gefunden, dass das Absorptionsäquivalent einer Verbindung, d. h. das Produkt aus dem Quotienten $\frac{n^2-1}{d}$, dem sogenannten Brechungsvermögen, und dem Molekulargewicht (M), gleich der Summe der Absorptionsaquivalente der einzelnen Elemente, d. h. gleich der Summe der Produkte aus den Quotienten $\frac{n_1^2-1}{d_1}, \frac{n_2^2-1}{d_2} \ldots$ und den Atom- oder Verbindungsgewichten $a_1, a_2 \ldots$ ist. Die dies Gesetz darstellende Formel lautet demnach

$$\frac{n^2-1}{d} \cdot M = \frac{n_1^2-1}{d_1} \cdot a_1 + \frac{n_2^2-1}{d_2} \cdot a_2 + \ldots$$

Um die Richtigkeit des aus der Wellentheorie abgeleiteten Gesetzes über die Aequivalente des Brechungsvermögens, bezw. über

die Absorptionsäquivalente durch die Beobachtungen über die Brechungsexponenten chemischer Verbindungen nachweisen zu können, gehe ich auf das Gesetz von Gladstone, Dale und Landolt über die Refraktionsäquivalente zurück und lasse daher zur Kennzeichnung dieses rein empirischen Gesetzes die kurze und klare Auseinandersetzung folgen, welche Lothar Meyer darüber in »Moderne Theorien der Chemie« S. 307 und ff. gegeben hat, hier folgen:

»Aus den Untersuchungen von Gladstone und Dale (Phil. Trans. 1858 und 1863; Phil. Mag., vol. 17, p. 222; vol. 26, p. 484), Landolt (Pogg. Ann. 1862, Bd. 117, S. 453; 1864, Bd. 122, S. 545; Bd. 123, S. 595; Ann. Chem. Pharm. 1865, 4. Suppl.-Bd., S. 1) und Wüllner (Pogg. Ann. 1868, Bd. 133, S. 1—53) geht hervor, dass die jetzt gewöhnlich als Brechungsvermögen bezeichnete Grösse $n-1$ bei tropfbaren Flüssigkeiten sehr angenähert in derselben Weise mit der Temperatur veränderlich ist, wie die Dichtigkeit d, dass also das Verhältnis beider $\frac{n-1}{d}$, welches als spezifisches Brechungsvermögen bezeichnet wird, von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Diese Beziehung trifft zwar nicht genau, aber in grosser Annäherung zu, mag man nun unter n den Brechungsexponenten für homogenes Licht von einer bestimmten Farbe verstehen oder strenger nur den von der Farbe, also der Wellenlänge λ unabhängigen Teil A desselben, wie er sich aus der Cauchyschen Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda 2} + \frac{C}{\lambda 4} + \cdots$$

oder einer ähnlichen Interpellationsformel ergiebt.

Ferner hat sich aus denselben Untersuchungen von Gladstone und Dale sowie aus denen von Landolt ergeben, dass das spezifische Brechungsvermögen einer Flüssigkeit sich aus denen ihrer Bestandteile nach der Formel

$$\frac{N-1}{D} . P = \frac{n_1-1}{d_1} . p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} . p 2 + \frac{n_3-1}{d_3} . p_3 + \cdots$$

zusammensetzt, in welcher N den Brechungsexponenten und D die Dichte der ganzen Flüssigkeit, n_1, n_2, n_3 u. s. w. die Brechungsexponenten und d_1, d_2, d_3 u. s. w. die Dichtigkeiten ihrer einzelnen Bestandteile, p_1, p_2, p_3 u. s. w. aber die Gewichtsmengen der letzteren bezeichnen, welche in dem Gewichte P der Mischung oder Verbindung enthalten sind; und zwar gilt diese Regel zwar nicht ganz streng und ausnahmslos, doch in grösserer oder geringerer Annäherung sowohl für homogene chemische Verbindungen als auch für Gemische aus solchen.

Setzt man P gleich dem Molekulargewichte einer Verbindung, also

$$P = M = x . A_1 + y . A_2 + z . A_3 + \cdots,$$

so erhält obige Formel die Gestalt

$$\frac{N-1}{D} M = x . . \frac{n_1-1}{d_1} . A_1 + y . \frac{n_2-1}{d_2} . A_2 + z . \frac{n_3-1}{d_3} . A_3 + \ldots,$$

wo A_1, A_2, A_3 .... die Atomgewichte der Bestandteile und x, y, z .... die resp. Anzahl der in M enthaltenen Atome bezeichnen. Das Produkt aus spezifischem Brechungsvermögen und Atomgewicht wird als das Refraktionsäquivalent des betreffenden Elementes bezeichnet, das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischem Brechungsvermögen als das molekulare Brechungsvermögen oder wohl auch als das Refraktionsäquivalent der Verbindung (f. Landolt, Pogg. Ann. 1864, Bd. 123, S. 600). Man kann demnach den Inhalt der obigen Formel ausdrücken durch den Satz: **Das molekulare Brechungsvermögen einer Verbindung ist gleich der Summe der Refraktionsäquivalente ihrer Bestandteile,** der indessen keine unbeschränkte Giltigkeit besitzt«.

Das oben aus der Sellmeier'schen Absorptionstheorie abgeleitete Gesetz unterscheidet sich von der soeben dargelegten Beziehung nur dadurch, dass an die Stelle des Brechungsvermögens $n-1$ die brechende Kraft n^2-1 getreten ist. Demnach lautet die entsprechende Formel

$$\frac{N^2-1}{D} M = x . \frac{n_1{}^2-1}{d_1} A_1 + y . \frac{n^2{}_2-1}{d_2} A_2 + z . \frac{n_3{}^2-1}{d_3} . A_3 + \cdots$$

Für jedes Glied von der Form

$\frac{N^2-1}{D}$ M, bezüglich $x \cdot \frac{n_1^2-1}{d_1} \cdot A_1 \ldots$

kann man, wenn der Wert der Glieder

$\frac{N-1}{D} \cdot M = E$, bezüglich $x \cdot \frac{n_1-1}{d_1} A_1 \ldots$

gleich $\alpha_1 \ldots$ gesetzt wird, gemäss einer einfachen mathematischen Umformung:

$$\frac{N^2-1}{D} \cdot M = E (E \frac{D}{M} + 2),$$

$$= E^2 \cdot \frac{D}{M} + 2 E, \text{ bezüglich}$$

$$x \cdot \frac{n_1^2-1}{d_1} \cdot A_1 = \alpha_1 (\alpha_1 \frac{d_1}{x A_1} + 2), \ldots\ldots$$

$$= \alpha_1^2 \cdot \frac{d_1}{x A_1} + 2 \alpha_1, \ldots\ldots\ldots$$

schreiben. Durch Summation der einzelnen Glieder $x \cdot \frac{n_1^2-1}{d_1} A_1 \ldots\ldots$ erhält man

$$\Sigma x \cdot \frac{n_1^2-1}{d_1} A_1 = \Sigma \alpha_1^2 \cdot \frac{d_1}{x A_1} + \Sigma 2 \alpha_1,$$

also mit Rücksicht darauf, dass $\Sigma 2 \alpha_1 = 2 E$ nach Landolt und

$$2 E = \frac{N^2-1}{D} \cdot M - E^2 \frac{D}{M} \text{ ist,}$$

$$\Sigma x \cdot \frac{n_1^2-1}{d_1} A_1$$

$$= \Sigma \alpha_1^2 \frac{d_1}{x A_1} + \frac{N^2-1}{D} \cdot M - E^2 \frac{D}{M};$$

diese Gleichung kann aber nur dann erfüllt sein, wenn die einander entsprechenden quadratischen Glieder einander gleich sind, d. h. wenn $\frac{N^2-1}{D} M = \Sigma x \frac{n_1^2-1}{d_1} A_1$ und $E^2 \frac{D}{M} = \Sigma \alpha_1^2 \cdot \frac{d_1}{x A_1}$ ist.

Um die vorstehenden mathematischen Schlussfolgerungen durch den experimentellen Nachweis für die Giltigkeit der vorletzten Gleichung zu bestätigen und damit zugleich die Richtigkeit des abgeleiteten Gesetzes der Absorptions- oder Brechungsäquivalente zu beweisen, habe ich in der nachfolgenden Tabelle aus den von Landolt und Bornstein angegebenen Zahlen für die Atomgewichte und die spezifischen Gewichte der Elemente die Quotienten $\frac{d}{a}$ berechnet, mit deren Hilfe weiter unten die Summen $\Sigma x \frac{n_1^2-1}{d_1} A_1$ berechnet und mit dem beobachteten Quotienten $\frac{N^2-1}{D} \cdot M$ bei einigen chemischen Verbindungen verglichen.

Elemente	Atomgewichte a	Dichte d	$\frac{d}{a}$
Al	27,04	2,60	0,1
Sb	119,6	6,71	0,06
As	74,9	5,73	0,08
Ba	136,9	3,75	0,03
Be	9,03	1,99	0,22
Pb	206,39	11,37	0,05
B	10,9	2,5?	0,227
Br	79,76	3,15	0,04
Cd	111,5	8,60	0,08
Cs	132,7	1,88	0,014
Ca	39,91	1,57	0,04
Ce	139,9	6,68	0,05
Cl	35,37	1,6602	0,05
Cr	52,0	6,50	0,12
Di	142,1	6,54	0,045
Fe	55,88	7,86	0,14
Er	166	?	?
Fl	19,06	?	?
Ga	69,96	5,95	0,08
Ge	72,3	5,469	0,08
Au	196,7	19,32	0,09
In	113,6	7,421	0,06
Ir	192,5	22,42	0,11
I	126,53	4,948	0,04
K	39,03	0,87	0,02
Co	58,6	8,6	0,15
C	11,97	{3,52 / 2,3}	{0,3 / 0,2}
Cu	63,18	8,92	0,14
La	138,2	6,1	0,05
Li	7,01	0,59	0,08
Mg	24,3	1,74	0,08
Mn	54,8	7,39	0,13
Ms	95,9	8,6	0,09
Na	22,995	0,978	0,04
Ni	58,6	8,9	0,15
Nb	93,7	7,2	0,08
Os	190,3	22,48	0,12
Pd	106,35	11,4	0,11
P	30,96	{1,83 / 2,34}	0,06

Elemente	Atomgewichte a	Dichte d	$\frac{d}{a}$
Pt	194,3	21,50	0,11
Hg	199,8	13,55	0,067
Rh	102,7	12,1	0,12
Rb	85,2	1,52	0,02
Ru	101,4	12,26	0,12
O	15,96	1,137	0,07
Sc	43,97	0,?9	0,105
S	31,98	2,07	0,07
Se	78,87	4,8	0,06
Ag	107,66	10,53	0,10
Si	28,3	2,39	0,08
N	14,01	0,9	0,06
Sr	87,3	2,54	0,03
Ta	182	10,4	0,06
Te	125	6,4	0,05
Tl	203,7	11,85	0,05
Th	231,9	11,00	0,05
Ti	48,0	?	?
U	238,8	18,7	0,08
V	51,1	5,5	0,11
H	1	0,033 (zu klein)	0,033 (0,05?)
Bi	208,38	9,80	0,05
W	183,6	19,1	0,1
Yb	88,9	?	?
Zn	65,10	7,15	0,11
Sn	118,8	7,29	0,06
Zr	90,4	4,15	0,05

Die Werte für

$$\frac{N-1}{D} \cdot M \quad \text{und} \quad \frac{n_1-1}{d_1} \cdot A_1 \; \ldots \ldots$$

sind von den obengenannten Forschern ermittelt worden, während die Werte für $\frac{d}{a}$ u. $\frac{D}{M}$ in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt sind. Man kann daher die theoretische Formel leicht an der Hand der vorhandenen Beobachtungen prufen.

A. a. O. bemerkt hierzu noch O. E. Meyer folgendes: Die Refraktionsäquivalente $\alpha_1 = \frac{n_1^2 - 1}{A_1} \cdot A_1$ der Elemente, deren Kenntnis demgemäss zur Prüfung der vorliegenden Frage erforderlich ist, sind teils nicht unmittelbar zu bestimmen, teils ist es zweifelhaft, ob die ihnen im starren Zustande zukommenden Werte beim Uebergange in flüssige Verbindungen ungeändert bleiben. Man hat daher die Refraktionsäquivalente der Elemente bisher in der Regel aus dem molekularen Brechungsvermögen einer grösseren Anzahl ihrer Verbindungen berechnet. Gladstone, der die Refraktionsäquivalente für die meisten chemischen Elemente zu bestimmen suchte, zieht aus seinen Untersuchungen (Lond. Roy. Soc Proc. 1869, XVIII, p. 49; Lond. Phil. Trans. E. 1870, vol. 160, part. I, p. 9) den Schluss, dass zur Erklärung des optischen Verhaltens der chemischen Verbindungen die Annahme eines einzigen Wertes für das Refraktionsäquivalent jedes Elementes nicht genüge, man vielmehr für manche Elemente, je nach der Art der Verbindung, in welcher sie enthalten sind, zwei verschiedene Refraktionsäquivalente annehmen müsse. Die folgende Tabelle enthält die von Gladstone angenommenen Werte des Refraktionsäquivalentes für die Linie A im Rot des Sonnenspektrums. Die zweite Zahlenreihe enthält die Produkte aus diesen Refraktionsäquivalenten und dem Quotienten $\frac{d}{a}$, d. h. die Werte von $n-1$ einiger Elemente, während die dritte Zahlenreihe die brechenden Kräfte n^2-1 und die vierte die Brechungsäquivalente $\frac{n^2-1}{d} \cdot a$ der chemischen Elemente angiebt.

Elemente	Refraktionsäquivalent α	$\alpha \cdot \frac{d}{a} = n-1$	n^2-1	$\frac{(n^2-1)\,a}{d}$
H	1,3	0,0429	0,08785	2,66
	3,5	0,1155	0,24434	7,40
Li	3,8	0,304	0,70	8,75
Be	5,7	1,254	4,08	18,5
B	4,0	0,908	2,6405	11,6
C	5,0	1,5	5,25	17,5
		1,0	3,00	15,0
N	4,1	0,246	0,5525	9,21
	5,3	0,318	0,7371	12,29
O	2,9	0,21	0,4641	6,63
F	1,4	—		
Na	4,8	0,192	0,4209	10,52
Mg	7,0	0,56	1,4336	17,92
Al	8,4	0,84	2,3856	23,856
Si	7,5	0,60	1,56	19,5
	6,8	0,544	1,384	17,3
P	18,3	1,098	3,4016	56,693
S	16,0	1,12	3,4944	64,2

Elemente	Refraktionsäquivalent α	$\alpha \cdot \frac{d}{a} = n-1$	n^2-1	$\frac{(n^2-1)\,a}{d}$
Cl	9,9	0,495	1,235	24,7
	10,7	0,535	1,3562	27,12
K	8,1	0,162	0,35025	17,51
Ca	10,4	0,416	1,0051	25,13
Ti	25,5	?		
V	25,3	2,783	13,311	130,1
Cr	15,9	1,908	7,4564	62,14
	23,0	2,760	13,138	117,8
Mn	12,2	1,586	5,6874	43,8
	26,2	3,406	18,413	149,3
Fe	12,0	1,68	6,1824	44,2
	20,1	2,814	13,547	96,8
Co	10,8	1,62	5,645	37,6
Ni	10,4	1,56	5,5536	37,03
Cu	11,6	1,624	5,8854	42,04
Zn	10,2	1,122	3,5029	33,7
As	15,4	1,232	3,982	49,8
Br	15,3	0,612	1,5986	39,96
	16,9	0,627	1,6471	41,18
Bb	14,0	0,28	0,6384	31,92
Sr	13,6	0,408	0,9825	32,75
Zr	22,3	2,453	10,9235	238,5
Rh	24,2	2,904	14,241	127,0
Pd	22,2	2,442	10,847	107,7

Elemente	Refraktionsäquivalent α	$\alpha \cdot \frac{d}{a} = n-1$	n^2-1	$\frac{(n^2-1)\,a}{d}$
Ag	13,5	1,35	4,5234	45,234
Cd	13,6	1,088	3,3598	54,5
Sn	27,0	1,62	5,8644	97,74
	19,2	1,152	3,6311	60,52
Sb	24,5	1,470	5,1009	85,0
I	24,5	0,980	2,9204	98,0
	27,2	1,088	3,3598	84,0
Cs	13,7	0,1918	0,4204	30,0
Ba	15,8	0,474	1,1727	39,09
Ce	20,4	1,020	3,0804	61,61
Di	19,2	1,014	3,0562	90,1
Pt	26,0	2,86	13,90	126,4
Au	24,0	2,16	8,9856	99,84
Hg	21,3	1,4271	4,8908	73,0
	29,0	1,943	7,6613	129,3
Tl	21,6	1,080	3,3598	67,2
Pb	24,8	1,24	4,0176	100,4
Bi	39,2	1,96	7,7616	155,2

Aus der letzten Zahlenreihe erhält man nach den chemischen Formeln durch einfaches Zusammenzählen der entsprechenden Aequivalente der Elemente die molekularen Brechungsäquivalente der entstandenen Verbindungen, wie aus folgenden Beispielen zu erkennen ist.

$H_2 = 2.\ 2{,}66 = 5{,}32 \qquad H_2O : \frac{n^2-1}{d} = 0{,}75$

$O = \quad » \quad = 6{,}63 \qquad \frac{n^2-1}{d} \cdot 18 = 0{,}75 \cdot 18$

$H_2O =$ **11,95**; beob. $H_2O =$ **13,5.**

$C = 15{,}0 \quad ; \quad 17{,}3$
$S_2 = 85{,}7 \quad ; \quad 85{,}7$
$CS_2 =$ **100,7** $CS_2 =$ **103,0**; beob. $CS_2 =$ **101,9.**

$K = 17{,}51$
$Cl = 27{,}12$
$KCl =$ **44,43**; beob. $KCl =$ **44,64**

$C = 1{,}50 \quad ; \quad 17{,}3$
$O_2 = 1{,}33 \quad ; \quad 13{,}3$
$CO_2 =$ **28,3**; $CO_2 =$ **30,6**; beob. $CO_2 =$ **30,54.**

$K = 17{,}51$
$J = 84{,}0$
$KJ =$ **101,51**; beob. $KJ =$ **98,3.**

$Na = 10{,}52$
$Cl = 27{,}12$
$NaCl =$ **37,64**; beob. $NaCl =$ **37.36.**

Noch weitere Beispiele zu berechnen, halte ich nicht für erforderlich, da dies leicht mittels der oben berechneten Brechungsäquivalente geschehen kann und zum Vergleich, wie dies hier geschehen ist, aus den beobachteten Brechungsexponenten und spezifischen Gewichten der Verbindungen (nach den Tabellen von Landolt und Börnstein) die molekularen Brechungsäquivalente leicht zu ermitteln sind. Ich weise an dieser Stelle noch besonders darauf hin, dass in allen Fällen, in welchen die Brechungsexponenten und spezifischen Gewichte der Elemente beobachtet sind, die daraus gefundenen Brechungsäquivalente den oben von mir dafür berechneten Zahlen gegenüber den Vorzug verdienen und auch, wie z. B. in dem zweiten Beispiel für Schwefelkohlenstoff, eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zeigen, wie sie grösser kaum erwartet werden kann.

Ferner will ich nicht unerwähnt lassen und als ein Kennzeichen für die Tragweite des von mir aufgestellten Gesetzes hervorheben, dass das Gesetz in gleicher Weise für den festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand gilt, wie die ausgerechneten Zahlenbeispiele für Wasser, Kohlensäure und Kochsalz beweisen.

DIE ELEKTROLYTISCHE KORROSION VON WASSER- UND GASLEITUNGSROHREN DURCH DIE ERDSTRÖME ELEKTRISCHER STRASSENBAHNEN*)

von *Dr. I. A. Fleming.*

Die elektrolytische Korrosion von Leitungsrohren durch die Erdströme elektrischer Strassenbahnen hat schon wiederholt die Aufmerksamkeit interessierter Kreise in hohem Masse auf sich gelenkt. Besonders in den Vereinigten Staaten wurden in jüngster Zeit Erfahrungen gemacht, die dazu führten, die Schienen in solchen Fällen, wo sie als Leiter für den Rückstrom dienen, gut und sicher zu verbinden. Das englische Gesetz für elektrische Leitungen schreibt genau die Bedingungen für nicht isolierte metallische Rückstromleiter vor, um schädliche elektrolytische Einflüsse auf unterirdische Rohre zu vermeiden. Besonders wichtig erscheint Punkt 6 dieser Vorschriften, welcher die höchste zulässige Potentialdifferenz zwischen einem Rohre und einem benachbarten Rückleiter betrifft. Für den Fall einer oberirdischen, elektrischen Strassenbahn, wo die Schienen als Rückleiter zur Generatorstation dienen, ergeben Messungen der Potentialdifferenz zwischen den Schienen und irgend welchen unterirdischen in der Nähe befindlichen Rohren, dass auf bestimmten Strecken während des Betriebes die Tramschienen positiv gegen die Rohre sind, während auf anderen Teilen, besonders in der Nähe der Generatorstation, der umgekehrte Fall eintritt.

Punkt 6 des früher erwähnten Gesetzes lautet, wie folgt: »Wird zu irgend einer Stunde und an irgend einem Orte ein Versuch gemacht durch Einschaltung eines Galvanometers oder anderen Stromanzeigers zwischen dem nichtisolierten Leiter und irgend einem benachbarten Rohre, so muss immer die Möglichkeit vorhanden sein, die Richtung irgend eines angezeigten Stromes umzukehren durch Einschaltung von drei serienweise geschalteten Leclanchézellen, wenn der Strom vom Rückleiter zu dem Rohre geht, oder durch Einschaltung einer Leclanchézelle, wenn der Strom vom Rohre zum Rückleiter geht.«

Aus der offiziellen Sprache übersetzt, bedeutet dies, dass die Potentialdifferenz 4,5 Volt nicht übersteigen darf, wenn das Rohr gegen die Schiene negativ ist, während im umgekehrten Fall 1,5 Volt die Grenze ist.

Ganz abgesehen von der Potentialdifferenz zwischen Rohr und Schiene kann eine elektrolytische Korrosion oder Beschädigung nur unter zwei Bedingungen eintreten: 1. muss die Potentialdifferenz einen Strom erzeugen, der vom Rohre ausgeht, und 2. muss die Leitung durch den umgebenden Boden oder wenigstens beim Eintritt in denselben Elektrolyt-Charakter besitzen.

*) Nach einem Vortrag in der British Association in Bristol.

Im allgemeinen besteht daher Gefahr dort, wo die Rohre positiv zu den Schienen sind und wo ein aus dieser Potentialdifferenz entstehender Strom vom Rohre in anschliessenden elektrolysierbaren Boden fliesst.

Angenommen die Befolgung der gesetzlichen Vorschriften, liegt nun das hauptsächliche praktische Interesse darin, zu bestimmen, ob unter normalen Verhältnissen eine Potentialdifferenz von weniger als 1,5 Volts zwischen einem Rohre und dem nächstgelegenen Teile eines Erdrückleiters, wobei das Rohr positiv gegen die Rückleitschiene ist, genügt, um durch Bewirkung eines elektrolytischen Prozesses das Rohr zu beschädigen. Dies hängt natürlich von dem Leitungsvermögen der verschiedenen Bodenarten ab, und deshalb wurden zunächst in dieser Richtung Untersuchungen angestellt.

Ein Versuch mit Lehm, der einer Londoner Strasse bei Gelegenheit einer Rohrlegung entnommen worden war, ergab folgende Resultate:

Der Lehm befand sich in einer trockenen, gut gefirnissten Holzbüchse von 27,3 cm Tiefe, 18 cm Breite und 61 cm Länge. An die Enden der Büchse brachte man zwei reine gusseiserne Platten von gleicher Dimension, wie der Querschnitt der Lehmmasse, an welche Drähte gelötet wurden. Der Widerstand der Lehmmasse von 61 cm Länge und 491,4 cm² Querschnitt wurde mittelst der Wheatstone'schen Brücke und zwei Trockenelementen zu 194 Ohm bestimmt. Unter fortgesetzter Einwirkung dieser elektromotorischen Kraft, stieg der Widerstand bald auf 277 und bis 283 Ohm, was auf fortschreitende Polarisation der Platten und daher auf einen elektrolytischen Prozess schliessen lässt. Eine zwischen den Platten erzeugte Potentialdifferenz von 100 Volts erzeugte einen Strom von 0,52 Ampère durch die Lehmschicht hindurch, was einen Gesamtwiderstand von 194,5 Ohm ergiebt. Der Widerstand des Lehms von dem damaligen Feuchtigkeitsgrade beträgt also ungefähr 1,566 Ohm per Kubikzentimeter. Beim Austrocknen des Lehms nimmt der Widerstand natürlich bedeutend zu.

Mit schwachem Salzwasser befeuchteter Sand hat einen Widerstand von ungefähr 1 Ohm per Kubik-Yard.

Versuche, die Dr. Lindeck an der Physikalischen Reichsanstalt im Jahre 1896 angestellt hatte, ergaben, dass Zementblöcke, nachdem sie 22 Stunden im Wasser gelegen waren, einen Minimalwiderstand von 14—15 Ohm pro Kubik-Yard, in normalem Zustand einen solchen von 50 Ohm und nach $5^1/_2$stündigem Trocknen bei 100° einen Widerstand von fast 270 Ohm pro Kubik-Yard besassen. Derselbe Forscher fand, dass Mörtel (ein Teil Zement, fünf Teile Kies) nach zweistündigem Liegen in Wasser einen Minimalwiderstand von ca. 25 Ohm pro Kubik-Yard, nach $4^1/_2$stündigem Trocknen bei 100° C. jedoch einen solchen von 500 000 Ohm besass.

Es wurde häufig bewiesen, dass Mörtel ein sehr schlechter Leiter oder sehr guter Isolator ist, und dass darauf gelegte Schienen wirklich isoliert seien; der grosse Abfall des elektrischen Widerstandes bei Material, wie Lehm, Zement, Mörtel, Sand und verschiedenen Bodenarten in feuchtem Zustande und die grosse Aufnahme, die beim künstlichen Trocknen eintritt, deuten jedoch darauf hin, dass ihr Leitungsvermögen in normalem Zustande hauptsächlich der Gegenwart von Wasser zuzuschreiben ist und daher zum grossen Teile wenigstens elektrolytischen Charakter haben muss.

Die meisten Materialien, die den Strassenuntergrund in Städten bilden, dürften, was den durchschnittlichen Feuchtigkeitsgrad und daher auch die Leitfähigkeit betrifft, sich nicht viel von den oben erwähnten Proben unterscheiden und daher einen spezifischen Widerstand von 15—30 Ohm pro Kubik-Yard besitzen. Obwohl der oben angegebene spezifische Widerstand enorm gross ist, im Vergleich zu dem von Metallen (ca. eine Millionmal so gross als der von Kupfer), so kann doch der wirkliche elektrische Widerstand zwischen ausgedehnten in der Erde befindlichen Metallflächen ziemlich klein sein. Der wirklich gemessene Widerstand zwischen zwei sechszölligen 100 Yard langen reinen Eisenrohren, die sich in Lehmboden in einer Tiefe von z. B. zwei Fuss ein Yard von einander entfernt, befinden, beträgt ca. ein Ohm. Es ist daher klar, dass eine beständige Spannung von nicht mehr als 1,5 Volt im Laufe der Zeit beträchtliche Elektrizitätsmengen zwischen grossen, im Boden befindlichen Metalloberflächen fliessen lässt. Ein nicht unbeträchtlicher Teil hiervon, vielleicht alles, ist elektrolytische Wirkung. Welches immer also die Art des Schienenbettes ist, die Leitung vom Rohre weg wird immer elektrolytischen Charakter haben, wenn das Rohr selbst mit gewöhnlichem Boden in Berührung steht, und dann wird die Anode oder das Rohr elektrolytisch angegriffen werden. Nehmen wir an, es befanden sich zwei eiserne Platten oder Flächen in feuchtem Sand, der solche elektrolysierbare Salze enthalt, deren Säure radikal auf Eisen einwirkt.

Stellt man nun eine Potentialdifferenz zwischen den Platten her, so fliesst ein Strom von der einen zur anderen und zwar wird der Austritt von einer Ampèrestunde aus der positiven Platte von dieser 0,6968 g, oder rund 0,7 g Eisen als Ferrisalz oder 1,04 g als Ferrosalz abscheiden. Da nun ein Pfund gleich ist 453,59 g und das spezifische Gewicht von Eisen ca. 7,8 beträgt, so folgt, dass ein Kubikzoll Eisen von der positiven Platte durch 127,7 und 182,5 Ampèrestunden abgeschieden werden kann.

Das so elektrolytisch abgeschiedene Eisen kann entweder in lösliche Salze übergeführt werden oder als Ueberzug von Hydroxyd anhaften bleiben. Befinden sich Chloride, Sulfate oder Nitrate im Boden, so kann das Eisen sich als Ferro- oder Ferrisalz in der Umgebung verteilen, oder ganz oder zum Teil in unlösliches und anhaftendes Ferrihydroxyd durch Sekundärreaktionen übergefuhrt werden.

Wichtig ist es, das Minimum der Potentialdifferenz zu kennen, welche diese elektrolytische Korrosion noch bewirken kann. Ist der umgebende Boden elektrolytischen Prozessen günstig, d. h., sind Feuchtigkeit und Salze vorhanden, so kann eine viel geringere Potentialdifferenz als die nach dem Gesetze im Maximum zulässige von 1,5 Volts eine rapide Korrosion einer eisernen Anode bewirken. Zum Beweis hiefür diene folgender Versuch: In ein Porzellangefäss, welches mit durch Salzwasser befeuchtetem Sand gefüllt war, brachte man zwei gusseiserne Platten. Zwischen diesen Platten bestand eine Potentialdifferenz von ein Volt und ein solcher Zwischenraum, dass ein Strom von 0,05 Ampère hindurchging. Nach zehn Tagen war die positive Platte stark angefressen, die negative gar nicht.

Das wirkliche Gewicht des abgeschiedenen Eisens kann, wahrscheinlich infolge lokaler Einflüsse, das elektrochemische Aequivalent bedeutend übersteigen. Dies zeigt folgender Versuch: Zwei reine gewogene Eisenplatten wurden in feuchten, schwach salzhaltigen Sand gebracht. Die eingetauchte Oberfläche betrug 11,4 Quadratzoll, der Abstand 4,25 Zoll. Während 23¼ Stunden wurde nun eine Potentialdifferenz von 1,5 bis 1,8 Volt gehalten und hernach die positive Platte gewogen. Sie hatte 0,039 Pfund oder fast ⅔ Unzen abgenommen. Die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge betrug nur 8,14 Ampèrestunden, wodurch theoretisch 6 bis 8 g oder ¼ Unze hätte abgeschieden werden sollen. Der grosse Unterschied erklärt sich aus einer sekundären Reaktion, indem das bei der Elektrolyse frei werdende Säureradikal auch direkt die Eisenplatte angreift und lösliche Salze bildet.

Aus Angaben von Farnham, Wells und Lee folgt, dass auch schon bei weit unter 1,5 Volt liegenden Potentialdifferenzen arge Beschädigungen von Rohren durch Elektrolyse eintreten können.

Bei einem von mir angestellten Versuche ergab sich bei einer in feuchtem Seesand befindlichen Eisenanode bei 0,5 Volt und 0,03 Ampère schon nach wenigen Tagen eine deutliche Einwirkung.

Daher scheint die gesetzliche Bestimmung von 1,5 Volt Potentialdifferenz als Maximum nicht genügenden Schutz zu gewähren. Um jedoch auch in grösserem Massstabe und unter durch die Praxis gegebenen Verhältnissen diesbezügliche Erfahrungen zu sammeln, wurde in Bristol folgender Versuch angestellt:

Drei Reihen neuer schmiedeeiserner fünfzölliger Wasserrohre, 36 Fuss lang, wurden in je ein Yard Entfernung zwei Fuss tief in den Boden gelegt. Die einzelnen Teile der Rohre waren in der gebräuchlichen Weise durch Blei miteinander verbunden, die Enden mit schmiedeeisernen Kappen verschlossen und senkrecht darauf 2½ Fuss lange eiserne Stäbe befestigt, die aus dem Boden ragten und zur Bewerkstelligung elektrischer Verbindung dienten. Zwei benachbarte Rohrlinien wurden nun Tag und Nacht durch sechs Monate hindurch unter einer Potentialdifferenz von einem Volt gehalten. Dies wurde erreicht durch ein Paar grosser Akkumulatoren, die abwechselnd geladen wurden und mittelst eines Regulierwiderstandes mit den Rohrlinien verbunden waren. Die Messungen wurden täglich vorgenommen. Es waren also folgende Verhältnisse gegeben: Eine Rohrlinie war neutral und nur zum Vergleich mit den anderen nach Beendigung des Versuches bestimmt. Das andere Paar Rohre hatte gegeneinander eine konstante Potentialdifferenz von einem Volt. Sonst befanden sich alle drei Rohrlinien unter gleichen Verhältnissen und in derselben Bodenart, Lehm von fast neutraler Reaktion. Der Strom zwischen den zwei aktiven Rohren hatte durchschnittlich 0,15 Ampères. Nach sechs Monaten wurden die Rohre geöffnet und sorgfältig untersucht. Das Aussehen derselben war sehr verschieden. Das Rohr, welches mit dem negativen Pole verbunden gewesen war, zeigte eine reine graue Farbe, die fast dieselbe war, wie vor dem Versuche und kaum eine Spur von Oxydation. Das mit dem positiven Pole verbunden gewesene

Rohr war vollständig mit einer zusammenhangenden Schicht orangegelben Eisenoxydes oder Hydroxydes bedeckt, die sich leicht ablösen liess. Das neutral gebliebene Rohr zeigte nur an vereinzelten Stellen eine leichte Oxydation. Der Versuch hatte 4416 Stunden gedauert, und 662 Ampèrestunden waren von einem Rohre zum anderen geflossen bei einer konstanten Spannung von einem Volt. Das Aussehen der Rohre bewies deutlich, dass ein elektrolytischer Vorgang eingetreten war. Das reine Aussehen des negativen Rohres lässt vermuten, dass elektrolytischer Wasserstoff daran frei geworden war, und es vor Oxydation durch Gase, Wasser oder Salze im Boden geschützt hatte. Beim positiven Rohre hatte eine elektrolytische Reaktion die Oxydation bewirkt oder wenigstens dazu beigetragen. Da die Verhältnisse derart gewählt waren, um einen gleichmässigen Strom von einem Rohre zum andern fliessen zu lassen, ohne ihn an einer bestimmten Stelle zu lokalisieren, so fanden sich auch keine Durchlöcherungen an dem positiven Rohre vor. Die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge, 662 Ampèrestunden entspricht ca. 3,5—4 Kubikzoll Eisen: Die Oberfläche eines Rohres beträgt jedoch ca. 6500 Quadratzoll oder 45 Quadratfuss; daher wurde das Eisen nur in verhältnismässig geringer Tiefe oxydiert. Hatte man die elektrolytische Wirkung, anstatt sie gleichmässig über die gesamte Rohroberfläche zu verteilen, auf einen bestimmten Punkt konzentriert, so würde die Einwirkung weit energischer gewesen sein.

Bei dem eben beschriebenen Versuche war keine der Bedingungen geeignet, den Stromaustritt auf ein begrenztes Stück des positiven Rohres zu beschränken.

Ergeben sich unter irgend welchen Verhältnissen Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Teilen eines fortlaufenden in der Erde vergrabenen Rohres, so muss jedenfalls ein Leitungsstrom entstehen, und dann hängt eine eventuelle elektrolytische Wirkung von dem Längenleitungsvermögen der Rohre selbst ab. Wie oben erwähnt, beträgt der Widerstand gewöhnlichen Untergrundes ungefähr 10 bis 50 Ohm pro Kubik-Yard. Der spezifische Widerstand von Schmiedeeisen beträgt ca. 100 Mikrohm pro ccm und liegt daher nicht weit von ein Millionstel Ohm pro Kubik-Yard. Es ist daher leicht einzusehen, dass, abgesehen von dem an den Verbindungsstellen der Rohre und an den Oberflächen durch Oxydierung und Rost eingeführten Widerstande die Leitfähigkeit eines schmiedeeisernen Rohres immer viel grösser sein würde, als die des Bodens, deren Raum es einnimmt.

Der durch schlechte oder oxydierte Kontakte oder durch Feuchtigkeit, Anstrich, Schutzmittel verursachte Widerstand kann sehr wohl den Widerstand des oberen Rohrmaterials übersteigen oder demselben gleichkommen. Wenn keine Verbindungsstellen vorhanden wären, so dürfte der elektrische Widerstand eines 5zölligen schmiedeeisernen Wasserrohres ungefähr $^1/_{50}$ Ohm pro 100 Yard oder $^1/_3$ Ohm für die Meile betragen. Bei Verwendung gewöhnlicher verbleiter Verbindungen zwischen sorgfältig gereinigten Oberflächen dürfte der Widerstand an den Verbindungsstellen kein bedeutender sein. Bei dem oben beschriebenen Versuche wurde nach 6 Monaten der Gesamtwiderstand von 27 Fuss des 5zölligen Rohres, welches negativ gewesen war, gemessen. In dieser Länge befanden sich zwei verbleite Verbindungen. Der Gesamtwiderstand betrug nicht mehr als $^1/_{25}$ Ohm. Allgemeine Grundsätze lassen sich indessen kaum aufstellen, denn es ist sehr schwer, den Widerstand eines im Boden vergrabenen Rohres als solchen zu messen und es ist sehr wahrscheinlich, dass in manchen Fällen die Leitfähigkeit grosser Strecken von Wasser- oder Gasrohren sehr bedeutend sein kann, während in anderen Fallen oxydierte oder elektrisch ungeeignete Verbindungen grosse Widerstände einschalten können.

Jedenfalls muss man die unterirdischen Rohre aller Art als ein Netzwerk von Leitern auffassen, welches stellenweise mehr oder weniger durch grosse Widerstände unterbrochen ist, aber im ganzen doch ein leitendes System bildet von grösserer Leitfähigkeit, als der Boden, der sich sonst an dem durch die Rohre eingenommenen Raume befinden würde.

Bei Betrachtung der elektrischen Verhältnisse in der Nachbarschaft eines oberirdischen elektrischen Strassenbahnsystems ergiebt sich folgendes: In allen Fällen, wo nicht isolierte Tramschienen als Rückleiter verwendet werden, wird ohne Frage ein Teil, vielleicht ein grosser Teil der Rückkehrströme von den entfernteren Teilen der Linie zu den in der Nähe der Generatorstation gelegenen Teilen durch die Erde hindurchgehen, so gut die Schienen auch verbunden sein mögen. Es ist unmöglich zu bestimmen, wie viel Strom durch die Erde fliesst; wenn aber überhaupt Strom vorhanden ist, so entstehen auch parallele Flächen von gleichem Potential.

Bei im Betriebe befindlichen Wagen wird Strom an verschiedenen Stellen in die Strecke entladen. Ein Ende steht daher immer unter einem höheren Potential als das andere; als Maximum hierfür bestimmt das Gesetz einen Abfall von 7 Volt. Infolgedessen treten in der Erde verschiedene Stromlinien auf, die ihr Ende in den Schienen haben. Die Ausgangspunkte sind dort angehäuft, wo der Wagen sich gerade befindet und gehen mit dem Wagen. Parallel oder senkrecht zu diesen Stromlinien befinden sich Flächen mit gleichem Potential, die in der Erde »vagabundieren«, wenn sich der Wagen fortbewegt. Die Anordnung dieser Stromlinien nun wird durch Vorhandensein von Rohren im Boden, sobald dieselben Leiter sind, und auch durch die elektrolytischen elektromotorischen Kräfte modifiziert.

Wenn dann unterirdische Rohre in der Gegend dieses Rückkehrstromes vorhanden sind, und sich die Enden dieser Rohre in Flächen von verschiedenem Potential befinden, so wird sicher ein Strom durch diese Rohre, wenn sie nur irgend leitend sind, fliessen, und kein Grad von Leitungsfähigkeit des Bodens wird dies zu verhindern imstande sein. Den Beweis hierfür erbringt ein einfaches Experiment. In ein grosses Gefäss, welches einen Elektrolyten, z. B. verdünnte Säure enthält, werden zwei Elektroden gebracht, um so Strom durch die Flüssigkeit leiten zu können. Zwei Stücke isolierter Kupferdraht werden an den Enden vom Isolationsmaterial befreit und dann bis auf einige Zoll von den Enden zusammengedreht. Die einen Enden werden nun rechtwinklig abgebogen und die anderen mit einem Galvanometer verbunden. Taucht man nun den Draht in den Elektrolyten, so geht ein Strom durch das Galvanometer. Befindet sich jedoch der Draht senkrecht zur Stromlinie, so geht kein Strom durch das Galvanometer. Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach. Liegen die Enden des Versuchsdrahtes in verschiedenen Potentialflächen des vom Strome durchflossenen Elektrolyten, so schlägt das Galvanometer aus, befinden sich die Enden jedoch in derselben Potentialfläche, so kann kein Strom auftreten. Wenn der Probierdraht in dieser Weise angewendet wird, so kann man nach Abstellen des Hauptstromes am Galvanometer einen vorübergehenden Umkehrstrom beobachten, der von der Polarisation der Elektroden herrührt.

Bei langen elektrischen Strassenbahnen mit Schienen-Rückleitung verursacht die Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Teilen der Strecke während des Betriebes die Entstehung eines Endstromes, so gut auch die Verbindung der Schienen sein mag. H. F. **Parshall** hat an einer 8 Meilen langen Strecke durch Messungen festgestellt, dass 60 Prozent des Stromes durch die Erde zurückkehrten.

Es ist nun im Interesse verschiedener Industrien jedenfalls sehr wichtig, Weg und Wirkungen dieses Erdstromes genau festzustellen.

An im Betriebe befindlichen Strassenbahnlinien Versuche anzustellen, ist eine schwierige Sache, da man doch nicht Schienen und noch weniger Gas- und Wasserleitungsrohre durchschneiden kann, um Säure aufzusuchen. Es wurde daher eine Art Modell eines elektrischen Leitungssystems mit Erdstrom und Rohren, die an gewünschten Stellen vergraben werden können, hergestellt.

Eine grosse paraffinierte oder gefirniste Holzkiste wird mit See- oder Flusssand gefüllt, der mit etwas Salz vermischt ist, um die Leitungsfähigkeit zu erhöhen, und so für die Beschränkung im Raume zu entschädigen. Hierauf wird die Masse gründlich und gleichmässig mit Wasser befeuchtet, jedoch so, dass kein freies Wasser vorhanden ist. Der Widerstand dieser Masse wird dann ca. 1 Ohm pro Kubik-Yard betragen. Auf die Oberfläche dieser Sandmasse, welche die Erde vorstellt, können Leiter gelegt werden zur Versinnlichung einer Tramlinie, am besten zwei Stäbe aus leitendem Material, die durch Platindrähte parallel gehalten werden. Durch Verbinden mit 4 oder 5 Akkumulatoren kann man den nach dem Gesetze zulässigen Potentialabfall von 7 Volt herstellen. Schaltet man ein Ampèremeter in diesen Stromkreis ein, so findet man, dass die Stromstärke grösser ist, wenn die Stäbe auf dem feuchten Sand liegen, als wenn sie aufgehoben werden. Diese Differenz beweist die Entstehung des Erdrückkehrstroms. Um die Verteilung dieses Stromes in der Erde zu ermitteln, wird ein Galvanometer oder Voltmeter mit zwei zusammengedrehten isolierten Drahten verbunden, deren andere blanke Enden gabelförmig auseinander gebogen sind.

Nun vergräbt man in den Sand in mässiger Tiefe dunne Eisen- oder Bleidrähte in beliebiger Form und Anordnung, die Gas- und Wasserleitungsrohre vorstellen sollen, und stellt dann mit Hilfe des Voltmeters Versuche an. Wenn ein »Rohr« oder vielmehr ein Draht, der ein Rohr vorstellt, fast parallel zu der »Schiene« lauft, so ist an einem Ende die Schiene positiv zu dem Rohre und am anderen Ende das Rohr positiv zu der Schiene. Beim vor-

liegenden Fall wurde die Potentialdifferenz zwischen einem solchen »Rohre« und der Schiene zu 1—2 Volt bestimmt, welches Resultat auch bei wirklichen Strassenbahnen unter gleichen Bedingungen erhalten wurde. Bestehen die »Schienen« an dem Modell aus Kohle und die »Rohre« aus Eisendraht, so erhält man eine konstante Potentialdifferenz von ca. 1 Volt, da Kohle, Eisen und feuchter Sand ein galvanisches Element bilden. Diese konstante Potentialdifferenz muss jedenfalls bei den Messungen in Rechnung gezogen werden, da sie mit der Auffindung und Messung jener Potentialdifferenzen, die durch den Stromgang durch den Sand infolge einer äusseren elektromotorischen Kraft entstehen, nichts zu thun hat. Laufen die Rohre parallel zu Flächen mit gleichem Potential, so sind die Potentialdifferenzen zwischen Rohr und Schiene an allen Punkten dieselben. Mit Hülfe des gabelförmigen Versuchsdrahtes kann leicht bewiesen werden, dass der Erdstrom durch die ganze Menge Sand fliesst, und mit geringer Mühe kann man die allgemeine Form der äquipotentialen Flächen bestimmen. Sind die Drähte, welche die Rohre versinnlichen sollen, derart gebogen, dass eine Schlinge aus dem Boden ragt, so kann mittelst eines in diese Schlinge eingeschalteten Galvanometers nachgewiesen werden, dass der Strom durch das Rohr hindurch fliesst. Man kann auf diese Weise zeigen, dass wenn ein Rohr so ziemlich parallel zu der Strecke läuft und in der Nähe der Kraftquelle positiv, an entfernteren Punkten jedoch negativ zur Schiene ist, ein Strom in dem Rohre in der Richtung zur Kraftquelle fliesst. Liegt das Rohr mehr oder weniger transversal zur Strecke, so kann man nur wenig oder gar keinen Strom darin nachweisen.

In der Wirklichkeit kann man solche Versuche zum Nachweis eines Stromes in einem Leitungsrohre unmöglich anstellen und muss sich darauf beschranken, aus elektrolytischen Korrosions - Erscheinungen auf sein Vorhandensein zu schliessen.

Es ist natürlich klar, dass ein in begrenztem Massstabe gehaltenes Modell nur sehr roh die wirkliche Sachlage darstellen kann. In jedem aktuellen Fall ist es ausserordentlich schwer, wenn nicht ganz unmöglich, den Weg des Erdstromes festzustellen. Es kommt hierbei auf unbekannte Verhältnisse an, wie die Leitfähigkeit von Gestein und Boden, die von Feuchtigkeit, geologischer Formation, Grundwasser, Kanalisation, Quellenabhängen auf Wasser und Gasverhältnisse in den Rohren, Leitfähigkeit der Rohre, und endlich auch auf die Trambahnbetriebsverhältnisse. Jedenfalls besteht ein Strom durch die Erde von den entlegeneren Punkten der Strecke zu dem Orte hin, wo die negativen Pole der Dynamo mit den Schienen verbunden sind. Die Frage der Korrosion der Röhre hängt ganz von dem Grade ab, bis zu welchem der Rückstrom die Leitfähigkeit der Rohre in Anspruch nimmt, oder eben sowohl durch die Rohre, als durch die Erde geführt wird. Die Thatsache, dass der Erdwiderstand, als Ganzes betrachtet, viel geringer sein kann, als der Widerstand irgend einer Rohrleitung, kann dies nicht hindern, wohl aber ist von Einfluss darauf der Widerstand der Rohrverbindungen oder der Widerstand der Rohroberflächen infolge von Oxydation, wodurch der Stromeintritt in dieselben erschwert wird. Man kann den Beweis hierfür erbringen, indem man die Drähte schlecht verbunden oder teilweise isoliert in den Sand des weiter oben beschriebenen Modells vergräbt.

Folgende Schlussfolgerungen kann man als den Thatsachen entsprechend aufstellen, für den Fall, dass bei elektrischen Strassenbahnen nichtsolierte Schienen als Rückleiter verwendet werden:

1. Kein Grad von Schienenverbindung, wenn diese nicht isoliert sind, kann es verhindern, dass Strom durch das umliegende Erdreich geht, unter der Voraussetzung, dass zwischen verschiedenen Punkten der Strecke irgend eine Potentialdifferenz besteht. Auch durch Lötungen oder sogar durch ununterbrochene Schienen lässt sich die Entstehung von Erdströmen nicht vermeiden.

2. Ein Teil dieses Stromes wird durch unterirdische Rohre gehen; die Menge wird bedingt a) durch die allgemeine oder lokale Leitfähigkeit des Untergrundes, b) durch die Leitfähigkeit der Rohre, welche abhängt von Verbindungen und Material, c) durch die Länge und Lage des Rohres inbezug auf die in der Erde beim Betrieb der Strecke entstehenden äquipotentialen Flächen, d) durch die Beschaffenheit der Rohre inbezug auf Oxydation und Vorhandensein von nichtleitenden Oxyden oder Schutzanstrichen. Der günstigste Fall für den Stromeintritt in ein Rohr ist der, wenn es eine Strecke weit parallel mit den Schienen läuft und sich in der Nähe des Rückleiters von den Schienen zur Kraftstation befindet, und wenn es neu, rein und gut verbunden ist, all dies hängt natürlich noch von der allgemeinen Leitfähigkeit des Bodens ab.

3. Am gefährdetsten sind die Orte, wo eventuell der vorhandene Rohrstrom das Rohr verlässt, um in die Schienen, den Rückleiter oder sogar wieder in dasselbe Rohr zurückzukehren; eine blosse Potentialdifferenz zwischen Rohr und Schiene bringt an und für sich dem Rohr keine Gefahr. Es muss ausserdem elektrolytische Leitung aus dem Rohr in umgebendes Erdreich, welches elektrolysierbare Salze und die notwendige Feuchtigkeit enthalt, gegeben sein.

4. Existiert irgendwo elektrolytische Leitung aus dem Rohre, so gewährt auch die gesetzlich festgesetzte Grenze von 1,5 Volt für die Potentialdifferenz zwischen Rohr und Schiene keinen genugenden Schutz; je geringer die Spannung, desto langsamer erfolgt die Beschädigung. Elektrolytische Korrosion tritt aber schon ein, wenn nur ein Potential von einem geringen Bruchteil eines Volts zwischen dem eisernen Rohr und den benachbarten Teilen der Schienenrückleitung besteht.

5. Gewisse örtliche Bodenverhältnisse, besonders dort, wo das Rohr den Schienen gegenüber am stärksten positiv ist, begünstigen die Zerstörung der Rohre. Gegenwart von löslichen Chloriden, bedingt durch Kanalisation, Mineralquellen, Eindringen von Seewasser, Vorhandensein von Lösungen der Chloride von Natrium, Kalium oder Magnesium oder anderer Salze im Boden hervorgerufen durch Undichtigkeiten in Wasserrohren oder heftige Regengüsse, geben Gelegenheit fur elektrolytische Erscheinungen. Hierbei werden Saure- oder Chlor-Jonen frei, welche die schmiedeeisernen Rohre angreifen. Ein neues reines Rohr kann unter diesen Verhältnissen rascher zerstört werden als ein altes, welches durch eine dicke Oxydschicht, die ziemlich schlecht leitet, geschützt ist. Die Zeit, die erforderlich ist, um diese Einwirkung eine zerstörende werden zu lassen, ist um so geringer, je mehr die elektrolytische Aktion auf ein begrenztes Stuck der Rohroberfläche beschränkt wird.

Bei Projektierung von Systemen mit nicht isolierter Schienenrückleitung sollte auf diese Verhaltnisse wohl Rücksicht genommen werden. Wenn auch die Rohre nicht wirklich durchlöchert werden, so wird doch ihre Verwendungsdauer bedeutend eingeschränkt.

DIE HYDROLYTISCHE DISSOZIATION UND DIE THERMOCHEMIE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Während bisher die Thermochemie in der Hauptsache als ein Haufen von Zahlen erschien, die nur vereinzelt einigen Zusammenhang erkennen liessen und darum wenig Interesse erregten, wird sofort ein grosser Teil dieses Materials dem Verständnis erschlossen und fugt sich in ein einheitliches geschlossenes System, sobald man die hydrolytische Dissoziation der Salze in ihrer Lösung berucksichtigt.

Zunächst gebe ich eine vervollständigte genau berechnete Tabelle der Lösungswärmen, welche die Allgemeingiltigkeit des Prinzips klar beweist. Ich habe die Berechnungen ausser für die Chloride auch noch fur die Verbindungen mit Brom, Jod, Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorsäure ausgedehnt, soweit ich das dazu nötige Material finden konnte, und überall die Uebereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten feststellen können.

Die erste Kolumne enthält die berechneten, die zweite die beobachteten Werte.

		I.	II.
LiCl	=	8,43	8,40
NaCl	=	—1,2	—1,18
KaCl	=	—4,46	—4,44
$CaCl_2$	=	17,58	17,41
$BaCl_2$	=	2,04	2,07
$SrCl_2$	=	11,09	11,14
Al_2Cl_6	=	153,74	153,69
$MgCl_2$	=	35,91	35,92
$ZnCl_2$		15,61	15,63
$CdCl_2$	=	2,98	3,01
$FeCl_2$	=	17,85	17,90
$MnCl_2$	=	16,01	16,01
$CoCl_2$	=	18,30	18,34
$NiCl_2$	=	19,09	19,17
$CuCl_2$	=	11,03	11,08
$HgCl_2$	=	—3,33	3,30
$PbCl_2$	=	—6,85	—6,80
NaJ	=	1,22	1,22
Na_2Br	=	—0,19	—0,19
$ZnSO_4$	=	18,46	18,43
$MgSO_4$	=	20,26	20,28
Na_2SO_4	=	0,46	0,46
$CuSO_4$	=	15,79	15,80
$KClO_3$	=	—10,03	—10,04
$AgNO_3$	=	—5,44	—5,44
$NaNO_3$	=	—5,03	—5,03
KNO_3	=	—8,52	—8,52

Bevor ich einige Details gebe, möchte ich vor allen Dingen auch erwahnen, dass die hydrolytische Dissoziation nicht nur die Berechnung der Lösungswärme ermöglicht, sondern auch die Bildungswärmen der Salze in wasseriger Lösung überhaupt zu berechnen gestattet.

Während früher die Bildungswarmen der Salze aus ihren Elementen und Wasser gar keinen Zusammenhang erkennen liessen mit den Bildungswärmen der Salze, berechnet aus denen von Hydroxyd, Säure und Neutralisation, eben weil die Zersetzung des Wassers nicht in Betracht gezogen wurde, ist der Zusammenhang sofort vorhanden, sobald die hydrolytische Dissoziation berücksichtigt wird.

So ergiebt z. B.

$Na_2, O, N_2, O_5, aq = 182{,}62$ Cal.

wahrend man erhält:

$Na_2, O, aq = 155{,}26$
$N_2, O_5, aq = 68{,}36$
Neutr. Wärme $= 27{,}36$
$250{,}98$ Cal.

Die beiden Zahlen 182,62 Cal. und 250,98 Cal. zeigen scheinbar gar keinen Zusammenhang. Ihre Differenz ergiebt aber stets die Zersetzungswärme der entsprechenden Aequivalente Wasser. Ich habe das obige Beispiel absichtlich gewahlt, da sich grade für die Nitrate ein sehr merkwürdiges Zahlenspiel ergiebt. Die Bildungswarme der Salpetersäure ist nämlich genau gleich der Zersetzungswärme des Wassers in diesen Fallen.

Daraus folgt, dass man die Bildungswärme der wässerigen salpetersauren Salze ohne weiteres findet, wenn man zu der Bildungswarme der Hydroxyde die Neutralisationswärme addiert, da der eine jener Werte addiert, der andere subtrahiert werden muss, sie sich in diesem Falle wegen ihrer Uebereinstimmung also aufheben. Wie genau das stimmt, zeigen folgende Beispiele:

$Na_2, O, N_2O_5\ aq = 182{,}62$
$Na_2, O, aq \quad 155{,}26$
Neutr. Wärme $27{,}36$
$182{,}62$

$K_2, O, N_2O_5\ aq = 192{,}10$
$K_2, O, aq = 164{,}56$
Neutr. Wärme $= 27{,}54$
$192{,}10$

$Ba, O, N_2O_5\ aq = 187{,}02$
$Ba, O, aq = 158{,}76$
Neutr. Warme $= 28{,}26$
$187{,}02$

$Mg, O, N_2O_5\ aq = 176{,}48$
$Mg, O, H_2O_5 = 149{,}00$
Neutr. Wärme $= 27{,}52$
$176{,}52$

$Zn, O, N_2O_5\ aq = 102{,}51$
$Zn, O, H_2O = 82{,}70$
Neutr. Wärme $= 19{,}82$
$102{,}52$

$Cd, O, N_2O_5\ aq = 86{,}00$
$Cd, O, H_2O = 65{,}7$
Neutr. Warme $= 20{,}32$
$86{,}02$

$Cu, O, N_2O_5\ aq = 52{,}41$
$Cu, O, H_2O = 37{,}52$
Neutr. Wärme $= 14{,}88$
$52{,}40$

Für eine Weiterführung dieses interessanten Verhältnisses reicht das Material nicht. Die sieben erwähnten Beispiele durften übrigens genügen, um die Fruchtbarkeit des Prinzips zu zeigen.

Für andere Salze wird die Berechnung nicht so einfach. Hier ist ausser der Neutralisationswärme noch die Differenz zwischen der Bildungswärme der Säure und der Zersetzungswärme des Wassers zu addieren, welche bei den Nitraten gleich Null war.

Für Salzsäure also:

$2(H, Cl) = 78{,}60$
$2(H, OH) = -68{,}36$
$10{,}24$

Einige Beispiele mögen das illustrieren:

$Mg, Cl_2\ aq = 186{,}93$
$Mg, O, H_2O = 149{,}00$
Neutr. Warme $= 27{,}68$
$10{,}24$
$186{,}92$

$Zn, Cl_2\ aq = 112{,}84$
$Zn, O, H_2O = 82{,}70$
Neutr. Wärme $= 19{,}88$
$10{,}24$
$112{,}84$

u. s. w.

Für die schwefelsauren Salze sind einige Bemerkungen die Warmetönung der Schwefelsäure betreffend nötig. Diese schwankt nämlich ausserordentlich mit dem Wassergehalt.

Die Wärmetönung ist fur

$H_2, S, O_4 = 192{,}93$

für Schwefelsaure mit Wasser verdunnt

$H_2, S, O_4 + 800\ H_2O = 210{,}57$
$H_2, S, O_4 + 1600\ H_2O = 210{,}79$

Bei der Berechnung der Lösungswärmen ist das sehr zu bemerken. Es ergiebt Natriumsulfat und Kupfersulfat mit letzterem Werth die besten Resultate, während Zinksulfat und Magnesiumsulfat mit dem Werth 210,70 besser stimmen.

Für die obige Berechnung beträgt der in Ansatz zu bringende Werth dementsprechend

210,79 — 68,36 = 142,43 z. B.

Na_2, S, O_4 aq = 329,07
Na_2 O, aq = 155,26
Neutr. W. = 31,38
142,43
—————
329,07

Cu, S, O_4 aq = 198,4
Cu, O, H_2 O = 37,52
Neutr. W. = 18,44
142,43
—————
198,39

u. s. w.

Bei all diesen Berechnungen ist natürlich die Zusammensetzung der entsprechenden Verbindungen aus ihren Komponenten genau zu berücksichtigen.

Während die oben erwähnten Nitrate aus Me, O, N_2, O_5, aq sich zusammensetzten und dennoch bei der Berechnung auch der Werth N_2, O_5, aq = 68,36 Cal zu Grunde gelegt wurde, ergiebt sich z. B. die Bildung von Silbernitrat folgendermassen: Aq_2, O_2, N_2, O_4 = 61,49, daher ist bei der Berechnung für die Salpetersäure der Werth N_2, O_4, O, aq = 102,2 zu setzen, der sich ergiebt aus 2 H, N, O_3, aq = 2 × 49,1 = 98,2, wozu ausserdem noch die Bildungswärme von 2 N O_2 = 2 × 2 = 4 zu addiren ist, da sie endothermisch ist. Die Berechnung der Lösungswärme ist also z. B. folgende:

Ag_2, O = 5,9
N_2 O_4, O, aq = 102,2
Neutr. W. = 2 × 5,44 = 10,88
—————
+ 118,98

Ag_2, O_2, N_2 O_4 — 61,49
2 OH, H — 68,36
—————
— 129,85
+ 118,98
— 10,87

Die Lösungswärme für zwei Aequivalente ergiebt sich somit — 10,87, beobachtet wurde — 10,88 Das Beispiel des Silbernitrats zeigt noch eine andre Eigentümlichkeit. Es ist nämlich nicht nötig, bei der Berechnung immer von dem Hydroxyd auszugehen. Es genügt auch das Oxyd, nur muss dann die diesem entsprechende Neutralisationswärme in Ansatz gebracht werden. In dieser ist dann die Bildungswärme für das Hydroxyd aus dem Oxyd enthalten. Das lässt sich direkt beweisen z. B. für die Neutralisation mit Salzsäure.

Na_2, O, aq	= 155,2	Neutr. W. für Na_2 O aq	= 27,48
Na_2, O	= 100,2	„ „ „ Na_2 O	= 82,48
	55,0		55,00
Ca, O, aq	= 149,26	Neutr. W. für Ca, O, aq	= 27,90
Ca, O	= 130,93	„ „ „ Ca, O	= 46,02
	18,33		18,12
Ba, O, aq	= 158,76	Neutr. W. für Ba, O aq	= 27,78
Ba, O	= 124,24	„ „ „ Ba O	= 62,30
	34,52		34,52
Tl_2 O, aq	= 39,2	Neutr. W. für Tl_2 O aq	= 27,52
Tl_2 O	= 42,2	„ „ „ Tl_2 O	= 24,44
	3,0		3,08

Die Differenz der Verbindungswärmen von gelöstem Hydroxyd und Oxyd entspricht also stets der Differenz der entsprechenden Neutralisationswärmen. Diese Zahlen zeigen mit voller Deutlichkeit, dass bei der Neutralisation der Oxyde eine Bildung von Hydroxyd stattfindet, stehe also wieder in krassem Widerspruch mit der Annahme einer Wasserbildung bei der Neutralisation. Die ganze Thermochemie ist überhaupt ein einziger grosser Beweis fur die hydrolytische Dissoziation.

Das Gesetz der thermischen Konstanten erscheint jetzt auch in einem andern Lichte. Ich hatte schon früher gezeigt, dass die Differenzen der Bildungswarmen, welche zwei Salze mit derselben Säure aber verschiedenen Basen in wässriger Lösung zeigen, der Differenz der Bildungswärmen der gelösten Hydroxyde gleich sind. Ganz genau stimmt

das nicht. Es sind nämlich auch die Unterschiede der Neutralisationswärmen noch zu berücksichtigen. Da diese aber meist geringfügig sind, so alteriren sie das Resultat nicht wesentlich.

Was nun für die Hydroxyde gilt, muss auch für die Säuren passen, wie aus der hydrolytischen Dissoziation ohne Weiteres folgt. Demnach heisst der zweite Satz des Gesetzes der thermischen Konstanten: Der Unterschied der Bildungswärmen, welchen zwei Salze mit gleicher Basis aber verschiedenen Säuren in wässriger Lösung zeigen, ist gleich dem der Bildungswärmen dieser Säuren. Auch hier ist die Neutralisationswärme zu berücksichtigen.

Die Bildungswärme für H, Cl, aq ist 39,3, für H, J, aq = 13,7, die Differenz 25,6. Denselben Wert werden auch die gelösten Chloride und Jodide irgend einer Basis zeigen, da die Neutralisationswärmen, z. B. 13,74 und 13,68 für Natron, sich wenig unterscheiden. Es ist in der That Na, Cl aq — Na, J, aq = 96,51 — 70,30 = 26,21. Ebenso ist H, Cl, aq — H, Br, aq = 39,3 — 28,38 = 10,92; Na, Cl, aq — Na, Br, aq = 96,51 — 85,58 = 10,93.

Dasselbe lässt sich für alle andern Salze nachweisen. Man hat diese Uebereinstimmung auch längst gefunden, freilich ohne ihren Grund zu ahnen. Eine Zusammenstellung findet man z. B. bei Jahn (die Grundsätze der Thermochemie p. 20, ff.)

Ebenso beruht die Uebereinstimmung der löslichen Sulfide und Hydroxyde in Bezug auf die Bildungswärmendifferenzen auf der hydrolytischen Dissoziation, z. B.

$(K_2, O, aq) - (K_2, S, aq) = 51{,}96$ Cal.

$(Na_2, O, aq) - (Na_2, S, aq) = 52{,}06$ Cal.

Hier ist die hydrolytische Dissoziation ja schon lange bekannt. Der Schwefelwasserstoff verhält sich wie eine einbasische Säure (Jahn l. c. p. 79).

Zum Schluss möchte ich doch bemerken, dass es auch Fälle giebt, wo die Anwendung der hydrolytischen Dissoziation versagt. Sie betreffen hauptsächlich einige Cyanide. Die Umsetzungen scheinen hier noch viel Weitergehende zu sein. Ich hoffe aber hier den Weg zu finden um in die Konstitution der komplexen Salze weiter einzudringen und werden dann Näheres mittheilen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Dichten und Glätten der Oberflächen von auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern. — Fräulein Anna Krüger in Baden-Baden. D. R. P. 98202.

Gegen den elektrolytischen Niederschlag, der während der Dauer seiner Herstellung mit der Kathode im elektrolytischen Bade rotiert, wird eine grosse Anzahl von Kugeln oder sonstigen geeigneten Rotationskörpern (z. B. Walzen) gepresst. Dieselben sind in einem geeigneten Behälter enthalten und passen sich der jeweilig behandelten Oberfläche sofort an.

Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege. — Louis Emile Dessolle in Epinay-sur-Seine. D. R. P. 98468.

Die Kathoden werden, um den elektrolytischen Metallniederschlag leicht abheben zu können, mit einem in dem elektrolytischen Bade nicht löslichen Ueberzuge versehen. Dieser Ueberzug wird sodann durch Einhängen als Kathode in ein saures oder alkalisches Bad mit Wasserstoff gesättigt und schliesslich poliert.

Vorrichtung zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom und umgekehrt. — Charles Pollak in Frankfurt a. M. D. R. P. 98597.

Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch in leitende Flüssigkeit eingebrachte, synchron bezw. gleichmässig bewegte, isolierende Teile, die mit derartig ausgebildeten Oeffnungen oder leitenden Flächen versehen sind, dass je nach der Stromphase dem Stromdurchgang abwechselnd ein geringer oder ein hoher Widerstand entgegengesetzt wird, und nur Stromstösse der gewünschten Richtung und Spannung die Vorrichtung passieren können.

Zur Einstellung der Vorrichtung auf verschiedene Phasen oder Zeitdauer der Stromstösse sind besondere Vorkehrungen getroffen.

Elektrischer Ofen. — Charles Schenck Bradley in New-York. D. R. P. 98708.

Der zur Aufnahme des Rohgutes dienende Ofenraum wird gebildet einerseits durch den ausgehöhlten Radkranz *a* [Fig 91 (s. folgende Seite)] eines während des Betriebes langsam sich drehenden Rades *b*, andererseits durch gewölbte Eisen- platten *c*, die auf dem Radkranz *a* abnehmbar befestigt werden. Die Stromzufuhr erfolgt durch die Kohlenelektrode *d*, sowie durch bewegliche Kohlenstifte *e*, die durch den auf der Radachse sitzenden Kommutator *f* zeitweilig mit der Stromquelle *g* in leitende Verbindung gebracht werden.

Herstellung eines zur Darstellung reinen Acetylens geeigneten Carbidpräparates. — Fritz Ullmann in Genf. D. R. P. 98762.

Ein Carbidpräparat, welches zur Herstellung eines reinen Acetylens geeignet ist, wird dadurch erhalten, dass man das technische Calciumcarbid mit Manganaten, Mangan- oder Bleioxyden, Eisenchlorid, Ferricyaniden oder Persulfaten vermengt, welche die bei der Acetylenentwickelung gebildeten gasförmigen Verunreinigungen durch Oxydation unschädlich machen.

Schmelzgefäss zur Elektrolyse geschmolzener Salze. — Georg Hanekop in Altena i. W. D. R. P. 98766.

Zwischen Anoden und Kathoden sind Scheidewände mit Hohlraum für eine Kühlflüssigkeit angeordnet. Die Scheidewände erstrecken sich quer durch das Schmelzgefäss, stehen mit den sich gegenüberliegenden Wandungen desselben in Verbindung und reichen nicht ganz bis zum Boden.

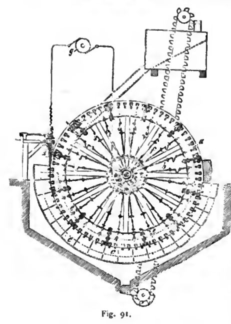


Fig. 91.

Kathode für die Herstellung von Hohlspiegeln. — The Reflector Syndicate Limited in London. D. R. P. 98767.

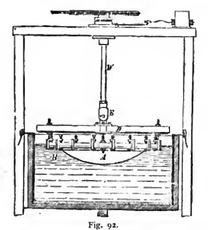


Fig. 92.

Der den Ring *B* und die an letzterem abnehmbar befestigte Kathode *A* tragende kreuzförmige Halter *D* ist mittelst Gelenk *E* an einer senkrecht verschiebbaren Welle *W* angehängt, durch die die Stromzuführ und die Drehung der Kathode erfolgt

ALLGEMEINES.

Einwirkung der Wechselströme auf den menschlichen Körper. Professor Weber in Zürich hat vor einiger Zeit eine Reihe von Experimenten angestellt, um zu erfahren, welche Wirkung die Wechselströme auf den menschlichen Körper ausüben. Zu diesem Zwecke nahm die Versuchsperson in jede Hand einen metallischen Konduktor, sodass der Strom seinen Weg durch die Arme und den Körper derselben nehmen musste. Bei einer Spannung von 30 Volt und 50 Wechseln in der Sekunde schienen, wenn die Hände feucht waren, die ganzen Arme wie gelähmt. Waren sie ausgestreckt, so konnte man sie nicht beugen, und waren sie umgekehrt gebeugt, so konnten sie nicht ausgestreckt werden. Die Schmerzen waren dabei so gross, dass sie nicht länger als 5 oder 6 Sekunden ertragen werden konnten. Nicht ohne Anstrengung konnten die Hände von den Elektroden losgelöst werden. Wenn die Spannung auf 50 Volt gesteigert wurde, trat völlige Erstarrung ein und die Schmerzen waren nicht länger als 2 bis 3 Sekunden zu ertragen. Bei einer Spannung von 80 Volt waren alle diese Erscheinungen sogar bei trockenen Händen noch verschärfter.

Es wurden weiter Beobachtungen angestellt über die Wirkung eines zur Erde geleiteten Stromes auf den menschlichen Körper. So verspürte ein mit trockenen Schuhen auf einem feuchten Asphaltpflaster stehender Mann, welcher mit der Hand einen Leiter berührte, bei einer Spannungsdifferenz von 1000 Volt ein deutlich brennendes Gefühl, und wenn er den Leiter mit der ganzen Hand umschloss, wurde er von einer heftigen Erschütterung durchzuckt, auf welche ein vollständiges Erstarren folgte.

Da wir gegenwärtig noch ganz im Ungewissen darüber sind, wann elektrische Ströme anfangen für den menschlichen Körper gefährlich zu werden, so sind derartige Experimente von grossem Wert, und es wäre daher wünschenswert, wenn alle etwaigen Unfälle durch elektrische Ströme berichtet und gesammelt werden könnten. Es wäre z. B. übereilt, wenn man aus den obigen Experimenten schliessen wollte, dass Lichtströme, weil sie nur eine wenig grössere Spannung besitzen, als wie sie bei jenen Versuchen benutzt wurden, deswegen frei von Gefahr sind, oder dass ein Mensch mit trockenen Schuhen, der auf feuchtem Boden steht, niemals einen Wechselstrom mit 1000 Volt Spannung zu fürchten hat. Es sind schon Unfälle vorgekommen bei einer Spannung von 115 Volt, und daher wäre eine Statistik derselben durchaus notwendig, um den menschlichen Körper in seiner Eigenschaft als elektrischen Leiter besser kennen zu lernen und um zu erfahren, jenseits welcher Grenze die elektrischen Ströme anfangen für den Menschen gefährlich zu werden.

Aufschwung der Elektrotechnik in Nordamerika. Im Jahre 1880 gab es in den Vereinigten Staaten von Amerika 76 Fabriken fur elektrische Apparate, welche 1271 Arbeiter beschäftigten und Waren im Werte von 2 655 036 Doll. produzierten. Zehn Jahre später gab es 189 solcher Fabriken mit einer Arbeiterzahl von 9485 und einem Produktionswerte von 19 114 714 Doll. 1880 bestanden drei Etablissements für elektrische Beleuchtung mit 229 Arbeitern und einem Produktionswerte von 458 400 Doll., Ende 1894 gab es 2124 Zentralanlagen für elektrische Beleuchtung und Kraftlieferung und das hierin angelegte Kapital bezifferte sich auf 459 000 000 Doll., die Arbeiterzahl auf 45 000. Bis zum Jahre 1888 wurde bei Strassenbahnen, welche damals eine Länge von 2500 Meilen (englische)

hatten, beinahe ausschliesslich Pferdekraft verwendet. Im Jahre 1897 hatte der elektrische Bahnbetrieb schon eine Ausdehnung von 13 765 Meilen bei einer Gesamtlänge der Strassenbahnen von 16 718 Meilen, während sich der Pferdebahnbetrieb auf 947 Meilen vermindert hatte. Aehnlich war der Aufschwung, welcher sich beim Telephonwesen vollzog. Im Jahre 1880 waren die Fernsprecher noch wenig in kommerziellem Gebrauch, am Schlusse des Jahres 1896 gab es jedoch in den Vereinigten Staaten bereits 967 »Telephon Exchanges« mit 832 Zweigämtern, 14 425 Angestellten und 536 845 Meilen Drahtlegungen.

Herstellung von Graphit. Ein Verfahren von H. H. Wing in Buffalo zur kontinuirlichen Herstellung von Graphit besteht, nach der »Chem. Ztg.«, darin, dass man in einen elektrischen Ofen kontinuirlich kohlenstoffhaltiges Material bringt. Durch den Widerstand, welchen dasselbe dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegensetzt, wird eine genügend hohe Hitze erzeugt, um einen Teil des Kohlenstoffes des Materials in Graphit zu verwandeln. Man kühlt dann das Material teilweise ab, entfernt es aus dem elektrischen Ofen und trennt dann die nicht verwandelte Kohle von dem Graphit.

GESCHÄFTLICHES.

Paege's säurefeste Porzellan-Emaillefarbe (Marke Planté), weiss und in allen Nuancen lieferbar, dient als Anstreichmaterial gegen Entwickelung von Säuredämpfen und als Schutzmittel für alle mit Säuren und deren Dämpfen in Berührung kommenden elektrischen Bedarfs-Artikel, als Elementenkästen, Akkumulatoren- und Maschinen-Räume etc. Dieselbe trocknet schnell und mit hohem Porzellan-Emaille-Glanz, erlangt grosse Härte, ist leicht und angenehm streichbar, dringt in die Oberflächen von Mörtel-Putz und Mauerwerk ein, haftet vorzüglich auf Holz, Putz, Steinen, Glas und Metall, ist giftfrei und, weil aus allerbestem Material hergestellt, von vorzüglicher, fast unübertroffener Qualität. Die Anwendbarkeit dieser Farbe, speziell für Maschinen- und Akkumulatoren-Räume, findet in letzter Zeit eine grössere Verbreitung, nunmehr als dieselbe ein unübertroffenes Schutzmittel für den Wand-Putz bildet, und hauptsächlich die in genannten Räumen wenig schutzbietende Oelfarben-Anstriche in hohem Maasse an Dauerhaftigkeit und Schutzwirkung übertrifft.

Aus dem Prüfungsatteste der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über die Lackmuster dieser Firma entnehmen wir folgendes: Die mit dem Schreiben vom 6. und 8. Juli eingereichten acht Lackmuster sind auf ihren Isolationswiderstand und ihr Verhalten gegen hohe Spannungen geprüft worden. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen den Widerstand zwischen Draht und Messingrohr in Millionen Ohm bei 18° C. und bei einer Spannung von 100 Volt nach einer Elektrisierung von 3 Minuten.

		I.		II.		III.	
		Luftfeuchtigkeit.					
		90 pCt.		79 pCt.		80 pCt.	
Rolle	1	4,0	Megohm	2,7	Megohm	22,70	Megohm
»	2	0,58	»	0,73	»	1,4	»
»	3	0,42	»	0,54	»	0,63	»
»	4	0,51	»	0,75	»	1,4	»
»	5	0,59	»	0,65	»	1,5	»
»	6	2,96	»	2,6	»	25,3	»
»	7	0,44	»	0,59	»	0,75	»
»	8	1,5	»	1,6	»	96,0	»
»	9	0,44	»	200 000	»	200 000	»
»	10	0,42	»	0,99	»	0,82	»

Zur Bestimmung der Durchschlags-Spannung wurden die Pole einer vielzelligen Akkumulatoren-Batterie an Rohr und Draht gelegt. Die Spannung wurde, von 500 Volt anfangend, allmählich um je 100 Volt gesteigert. Es wurde durchschlagen die Isolation von

Rolle	1	bei	3 100	Volt
»	2	»	1 000	»
»	3	»	1 200	»
»	4	»	1 400	»
»	5	»	900	»
»	6	»	1 100	»
»	7	»	500	»
»	8	»	1 600	»
»	9	»	2 800	»
»	10	»	900	»

Montejus. Der Gebrauch von sog. Montejus mit Druckluftbetrieb an Stelle der früheren gewöhnlichen Pumpen steigt stetig. Es giebt heute schon chemische Fabriken, welche 5—600 derartiger Montejus im Betriebe haben und Kompressoren zur Erzeugung von Druckluft von 3000 bis 4000 Pfst. benutzen. Wenn man sich vorstellt, dass man an Stelle all dieser Montejus die gewöhnlichen Pumpen verwenden wollte, so leuchtet es ein, dass durch die Anwendung der Druckluft nicht nur bedeutend bei der Anlage gespart wird, sondern auch all die sonst vorkommenden Reparaturen wegfallen und ein grosser moderner Kompressor mehrfach so günstig arbeitet, als viele kleine Flüssigkeitspumpen. Die Firma »Maschinengesellschaft Köster & Co., G. m. b. H.«, Berlin S.W. 12, Kochstrasse 73, betreibt auf Grund ihrer hervorragenden, vorzüglichst bewährten Patente den Bau von Kompressoren für diese Zwecke als Hauptspezialität und hat die günstigsten Erfolge auf diesem Gebiete aufzuweisen.

Die Firma C. & E. Fein, Stuttgart, hat aus Anlass der II. Kraft- und Arbeitsmaschinen-Ausstellung München eine Reihe von Prospekten über die dort von ihr ausgestellten Elektromotoren und Arbeitsmaschinen mit elektrischem Antriebe erscheinen lassen, welche sich durch prachtvolle Ausstattung auszeichnen und ein übersichtliches Bild über die praktischen und sorgfältig gearbeiteten Maschinen der Fabrik geben. Wir empfehlen dieselben der Beachtung unserer Leser.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Hoppe, Professor Dr. Edmund. Die Akkumulatoren für die Elektrizität. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen. Dritte neu bearbeitete Auflage. Berlin 1898. Verlag von Julius Springer.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes wird mit Recht als eine Autorität auf dem Gebiete der Akkumulatoren-Technik betrachtet. Bei der grossen Entwickelung, welche die Akkumulatoren-Industrie in den letzten Jahren genommen hat, hat sich selbstverständlich auch die Litteratur über diesen Gegenstand in un-

geheurer Weise vermehrt, und es ist selbst für den Fachmann schwer, unter den zahlreichen Abhandlungen und Systemen das Brauchbare von dem Unbrauchbaren zu scheiden. Der Verfasser hat nun in der neuen Auflage seines Werkes mit grossem Fleisse die gesamte Litteratur bis zu den neuesten Veröffentlichungen benutzt, und man muss sagen, dass es ihm mit grossem Geschicke gelungen ist, Wichtiges von Unwichtigem zu scheiden, und so in seinem Werke eine Zusammenstellung zu geben, welche als vollkommen zu betrachten ist. Freilich sind manchmal Konstruktionen von untergeordneter Bedeutung, oder auch solche, welche sich in der Praxis keinen Eingang zu erringen vermochten, beschrieben, doch thut dies dem Gesamtwerke keinen Eintrag. Besondere Patenttabellen, sowie die neuesten Angaben über den Automobilismus durch Akkumulatoren mögen besonders hervorgehoben sein, um zu zeigen, dass das Werk in jeder Hinsicht den neuesten Errungenschaften Rechnung trägt. Wir empfehlen dasselbe der Beachtung unserer Leser aufs Dringendste.

Ledebur, A., Oberbergrat und Professor. **Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke.** Ein Hand- und Hilfsbüchlein für sämtliche Metallgewerbe. Zweite, teilweise neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin 1898. Fischers technologischer Verlag M. Krayn. Preis M. 4.— eleg. gebunden.

In der gesamten Technik, sowie im Kunstgewerbe spielen die Legierungen eine bedeutsame Rolle und die Anwendung derselben ist wohl eine häufigere, als die der Reinmetalle selbst. Es ist daher für jedermann, der mit Legierungen zu thun hat, von Wichtigkeit, sich über das Wesen derselben zu unterrichten. Hierzu ist das vorliegende Werkchen der denkbar beste Leitfaden. In ausführlicher Weise und mit gründlicher Sachkenntnis erläutert der Verfasser zunächst den Begriff der Legierung und die Vorgänge bei der Bildung derselben. Es folgt sodann die eingehende Darstellung der Eigenschaften der Legierungen und die Gewinnung der letzteren selbst. Den umfangreichsten Teil des Werkes nimmt die Beschreibung der gewerblich wichtigsten Legierungen ein und wir müssen gestehen, dass dieselben mit grosser Vollständigkeit abgehandelt sind. Das Werk ist sicherlich wie kein zweites dazu bestimmt, dem Metallindustriellen ein ständiger Ratgeber in allen die Legierungen betreffenden Fragen zu sein und wir empfehlen dasselbe der Beachtung unserer Leser aufs Wärmste.

Chemisch-Technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie. Mit Nachweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 37. Jahrgang. 1898. Erstes Halbjahr. 1. und 2. Hälfte. Berlin 1898. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung Hermann Heyfelder.

Die erste Hälfte des Jahrganges 1898 liegt nunmehr vollendet vor und zeigt die Vorteile, welche dieses Werk schon seit langem auszeichnen und demselben zu seiner Bedeutung verholfen haben. Es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte man in eine nähere Besprechung des umfangreichen Stoffes eingehen oder die einzelnen Vorzüge des Werkes hervorheben; es möge daher genügen, wenn wir unsere Leser hiermit auf dasselbe aufmerksam machen.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1897. Dargestellt von der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin. Dreiundfünfzigster Jahrgang. Erste Abteilung. Enthaltend Physik der Materie. Redigiert von Richard Börnstein. Braunschweig. 1898. Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn. Preis M. 23.

Der erste Band der »Fortschritte« für das Jahr 1897 liegt vollendet vor uns und wird, wie seine Vorgänger, allseitig mit Freuden begrüsst werden. Finden wir doch in ihm alle die Vorzüge wieder, welche schon seit einer so langen Reihe von Jahren die »Fortschritte« auszeichnen und sie so wertvoll für den Theoretiker sowohl, wie für den Praktiker machen. Mögen sich im neuen Jahrgang die Freunde dieses wissenschaftlich so hoch stehenden Werkes weiter vermehren!

Rothwell, Richard, P. The Mineral Industry; its Statistics, Technology and Trade in the United States and other countries to the end of 1897. Vol. VI. New-York and London. The Scientific Publishing Co. 1898. Preis 5 $.

Das Werk enthält auf 858 Seiten Text eine sehr vollständige Uebersicht über die gesamte Mineralindustrie and zwar sind nicht nur alle neuen Methoden, Verbesserungen, Patente u. s. w. ausführlich beschrieben und, wenn nötig, durch Abbildungen erläutert, sondern es sind auch ausführliche Statistiken über die Produktion, die Preise u. s. w. in allen Ländern beigegeben, wodurch das Buch auch in nationalökonomischer Beziehung wertvolle Aufschlüsse giebt. Die Ausstattung (mit einer Anzahl von Abbildungen auf Kunstdruckpapier) ist eine in jeder Hinsicht vorzügliche zu nennen.

Thompson, Prof. Silvanus P. Die dynamoelektrischen Maschinen. Ein Handbuch für Studierende der Elektrotechnik. Nach C. Grawinkels Uebersetzung neu bearbeitet von K. Strecker and F. Vesper. Sechste Auflage. Heft 1. Halle a. S. 1898. Verlag von Wilhelm Knapp. 12 Hefte à 2 M.

Wir machen unsere Leser auf die neue Auflage dieses Werkes aufmerksam und werden nach seinem vollständigen Erscheinen ausführlich auf dasselbe zurückkommen.

Vortmann, Prof. Dr. G. Uebungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse einschliesslich Elektroanalyse. Mit 12 Abbildungen. Leipzig und Wien 1899. Verlag von Franz Deuticke. Preis M. 1,25.

Das Werkchen wird dem Praktikanten bei seinen Arbeiten im chemisch- und elektrochemisch-analytischen Laboratorium sicherlich gute Dienste thun.

BERICHTIGUNG

von *Dr. G. Platner.*

In der Abhandlung »Neutralisation, Lösung und Elektrolyse« ist auf p. 204 neben eine Verwechslung von Chlorkalium and Chlorcalcium bezüglich der Schmelzwärme unterlaufen. Es ist dies von keiner grossen Bedeutung, da die Schmelzwärme ohnehin kein exaktes Mass giebt, sondern die Aenderung des Aggregatzustandes bei der Lösung weitergehend ist, als einer einfachen Schmelzung entspricht. Bezüglich der Lösungswärmen möchte ich bemerken, dass die Zahlen in den Dezimalen bei der Berechnung in einzelnen Fällen etwas abgerundet sind, so ist (OH, H) genau: 34,18 Cal. Die Uebereinstimmung bei genauer Rechnung wird übrigens noch besser; diese ergiebt für Aluminiumchlorid z. B. 153,74 Cal.

Elektrochemische Zeitschrift.

V. Jahrgang. Heft 12. 1. März 1899.

ÜBER DIE NEUEREN FORTSCHRITTE DER ELEKTROMETLALURGIE.

Von *E. Andreoli.*

Die Schwierigkeiten, welche sich der Gewinnung des Bleies auf elektrolytischem Wege entgegenstellen, sind so gross, dass sich bezüglich der Versuche zur Bewältigung derselben der Erfinder fast eine Entmutigung bemächtigt hat. Es ist unwahrscheinlich, dass man ein in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht noch mehr durchgearbeitetes elektrometallurgisches Verfahren zur Abscheidung von Blei erhalten wird, als dasjenige von Tommasi, einem Elektrotechniker, dessen Werke für diejenigen, welche sich mit elektrolytischen Versuchen beschäftigen, unentbehrlich sind. Seine Methode zur Entsilberung des Bleies besteht in dem Niederschlagen des letzteren auf rotierenden Scheiben aus einer Lösung essigsaurer oder anderer Bleiverbindungen. Es findet keine Bildung von Bleiperoxyd am positiven Pol statt. Das Blei geht an die Kathode, und das Silber fällt in einen am Boden befindlichen Raum, wo es gesammelt wird. Auch erfolgt keine Polarisation in den Elektrolysierapparaten. Der Widerstand ist sehr gering, nur das Blei geht in Lösung und wird niedergeschlagen, während das Silber unverändert bleibt. Mit einem Strom von 1800 Ampère bei einer Spannung von 375 Volt können 84 kg Blei während einer Arbeitszeit von 24 Stunden mit einer Ausgabe von weniger als 2 Doll. pro Tonne gewonnen werden. Hervorzuheben ist, dass dieses Verfahren sich auch bei der Bearbeitung armer Bleierze mit Erfolg anwenden lässt. Von Tommasi stammt ausserdem eine Methode zur Darstellung von Bleioxyd oder Bleikarbonat, welche in Pariser Fabriken praktisch verwertet wird.

Das Raffinieren des Kupfers mittels elektrolytischen Prozesses hat in den Vereinigten Staaten Amerikas eine grosse Ausdehnung gewonnen. Zu erwähnen sind in dieser Hinsicht speziell die Anaconda-Werke. Die Canadian Copper Company, welche Kupfer und Nickel auf elektrolytischem Wege raffiniert, benutzt Kupfer-Nickelsteinanoden, welche ca. 40% Kupfer, 40% Nickel und 14% Schwefel mit kleinen Mengen Silber, Gold und Platin enthalten. Die zur Produktion von 1 Pfd. Nickel (453 g) erforderliche Energie beträgt nahezu 1 el. Pferdekraft pro Stunde.

Prof. Förster erhielt bei seinen diesbezüglichen Versuchen aus einer konzentrierten Lösung von Nickelchlorür oder — Sulfat bei höherer Temperatur unter Verwendung von Kohlenanoden mit einem Strom von 8 Ampère auf den Quadratfuss (0,0929 m^2) einen glänzenden Niederschlag. Kohle liefert aber in einer solchen Lösung niemals eine vorteilhafte Anode. Dieses Verfahren, welches übrigens schon seit längerer Zeit bekannt ist, kann nicht als eine Verbesserung betrachtet werden.

Ueber die elektrolytische Darstellung von kaustischem Natron und Chlor ist

wenig Neues zu berichten. Die Castner-Kellner Alkali Company fahrt mit der Einrichtung grosser Fabriken in England und den Vereinigten Staaten Amerikas fort. Die Parent Electrolytic Company, welche das neue Hargreaves-Bird-Verfahren verwertet, hat ihre französischen Patente an die Société de St. Gobain verkauft und ist im Begriff in Lancashire eine grössere Anlage zur Herstellung von Bleichpulver und Chloraten zu eröffnen.

Ueber das Rhodin-Verfahren ist schon Verschiedenes in die Oeffentlichkeit gedrungen; über den Wert desselben hat aber wohl noch kein Fachmann ein Urteil gefällt. (Im »Jahrbuch der Elektrochemie« (1897) von Dr. Dr. Nernst und Borchers wird auf Seite 343 der Elektrolysierapparat von Rhodin als eine ziemlich traurige Kopie von Kellner's altem Aparat aus dem J. 1894 bezeichnet. Anmerkung der Red.) Dasselbe befindet sich in den Händen der Commercial Development Company (Kapital 4 Mill. Mark.) Man arbeitet bei diesem Prozess bei einer Temperatur von fast 100° C. Es findet in Folge dessen eine Diffusion des Quecksilbers nicht nur mit dem Wasserstoff, sondern auch mit dem Wasserdampf statt, welcher mit dem Wasserstoff weggeführt wird. Unter solchen Umständen kann man mindestens mit einem Verlust von 7—8 Pfund (1 Pfd. = 453 g) Quecksilber auf jede Tonne gewonnenen Salzes rechnen.

Vor 3 oder 4 Jahren war man der Meinung, dass der Chlor- und Alkali-Industrie durch die Elektrolyse des geschmolzenen Chlornatriums eine grosse Zukunft bevorstände. Einige in verhältnismässig grossem Massstabe vorgenommenen und von Erfolg begleiteten Versuche verleiteten zu der Ansicht, dass das Problem der Chlorgewinnung gelöst sei. Vautin setzt jedoch seine darauf bezüglichen Experimente nicht mehr fort und hat überhaupt sein Verfahren, welches im Wesentlichen in der Benutzung einer aus Blei hergestellten Kathode bestand, aufgegeben. Leon Hulin verwendete seit 1891 geschmolzenes Blei als Kathode, während er jetzt Bleichlorid benutzt. Sein Verfahren ist bekannt. Die Société des Soudières Electrolytiques verwertet dasselbe in Clavaux bei Grenoble (Frankreich), und es ist nicht ausgeschlossen, dass die trockne Methode zu einem günstigen Resultate führen wird.

Die neuen elektrolytischen Methoden zur Extrahierung von Gold aus seinen Erzen resp. deren Lösungen scheinen im Allgemeinen der Behandlung von grossen Erzmassen noch wenig angepasst zu sein; es giebt nämlich darunter kein einziges ökonomisches Verfahren, welches für eine tägliche Verarbeitung von 100 bis 200 Tonnen Rohmaterial sich eignet. Erwähnt sei hier der Cassel'sche Prozess, der Cassel-Hinman'sche ist kein elektrolytischer. Bei diesem werden die gerösteten Erze in offenen Reservoiren mit einer Aetznatron-Lösung, welcher Brom zugesetzt ist, ausgelaugt. Vor dem Auslaugen säuert man die zu behandelnde Masse leicht an; wenn die bromhaltige Lauge mit der Säure in Berührung kommt, wird das Brom frei und löst das Gold auf. Die Lösung wird dann abgelassen und die zurückbleibende Erzmasse ausgewaschen. Erstere bringt man mit dem Waschwasser bei Luftabschluss in einen Behälter; sämtliches Brom, welches chemisch gebunden ist, wird durch Hinzufügen einer aus Chlornatrium, einem Bromat und einer Säure bestehenden Lösung frei und mittels eines durch die erwärmte Flüssigkeit getriebenen Luftstromes entfernt resp. wieder gewonnen. Die goldhaltige Flüssigkeit vermischt man mit einer Schwefelnatriumlösung, wodurch das Gold als Sulfid gefällt und dann mittels Röst- und Schmelzprozesses reduziert wird. Für den Versandt stellt man ein unschädliches trocknes Salz, welches aus Bromat, Bromid und einem entsprechenden Chlorid zusammengesetzt ist, her. Hinman und Cassel behaupten, dass mittels ihres Verfahrens Tellurerze mit Erfolg verarbeitet werden können und dass die Ausbeute an Gold bei geringen Kosten eine sehr hohe sei. Der Prozess erfordert nur eine minimale Menge Wasser, da die benutzten Lösungen immer wieder von neuem Verwendung finden, der gesammte Verlust beschränkt sich auf die sehr geringe Quantität, welche als Feuchtigkeit in den verarbeiteten Erzmassen zurückbleibt. Die Erze brauchen in diesem Falle auch nicht bis zu dem Grade von Feinheit, wie er für die verdünnte Lösung beim Cyanidverfahren erforderlich ist, zerkleinert zu werden.

An die Methode von Cassel sich anlehnend, sind noch viele anderweitige Versuche, welche die Verwendung von Brom für metallurgische Prozesse bezweckten, gemacht worden; dieselben sind aber erfolglos gewesen, weil stets ein zu grosser Verlust an Brom damit verbunden war.

Sehr wenig bekannt ist der Chlorcyanidprozess zum Extrahieren von Gold, welcher von der Chlorocyanide Manufacturing and Gold Extracting Company ausgebeutet wird. Das Chlorcyanid stellt man durch Schmelzen von Ferrocyankalium mit Chlornatrium dar.

Das Haycraft'sche Verfahren zur Reduktion von Gold wird als sehr einfach geschildert und erfordert in der Praxis angeblich nur einen Zeitraum von 2 Stunden. Das Erz wird entsprechend zerkleinert und kommt dann in mit Mäntel umgebene Tiegel, von denen jeder 1 Tonne Erz fasst und welche mit Rührvorrichtungen ausgestattet sind. 20 Pfd. Kochsalz, 100 Gallonen Wasser und 100 Pfd. Quecksilber (1 Gall. = 4,5 l, 1 Pfd. = 453 g) werden dem zu verarbeitenden Material hinzugefügt, welches man bis zur Siedetemperatur erhitzt, wobei das Quecksilber durch Umrühren in der Masse gleichmassig verteilt wird. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes löst sich das Gold, und es erfolgt die Bildung eines Amalgams. Diese Methode erinnert in mehrerer Hinsicht an den Prozess von Peletan-Clerici.

Das Verfahren von Keith, welches von dem Keith Patents Syndieate, Lim, ausgebeutet wird, besitzt den grossen Fehler, dass bei der elektrolytischen Abscheidung des Goldes poröse Gefasse erforderlich sind; diese bildeten aber gerade das Hindernis für die Verwendung der Elektrolysir-Bottiche, welche für die Goldfelder bestimmt waren.

Cowper Coles hat in Bezug auf elektrolytische Ausscheidung von Zink für kommerzielle Zwecke bemerkenswerte Erfolge erzielt, sein Verfahren ist von mehreren englischen Firmen adoptiert worden. Es sei hier auch seine Herstellungsweise von parabolischen Reflektoren hervorgehoben (vergl. Elektrochem. Zeitschrift No. 6, 1898). — Bei der Gewinnung von Gold verwendet derselbe Eisenanoden und Aluminiumkathoden in einer verdunnten Cyankalilösung. Er behauptet, dass sein Prozess folgende Vorzüge besitzt: man erhält das Gold als reines Metall und nicht als sog. Bullion; der Verbrauch an Cyankali ist viel geringer als bei anderen Methoden; die Herstellungskosten sind beträchtlich niedriger, weil die Anoden und Kathoden sehr lange halten; die Menge des gewonnenen Goldes kann täglich festgestellt werden; die Cyanidlösung lässt sich längere Zeit benutzen, da sie durch keine anderen Metalle, wie beispielsweise Zink verunreinigt wird; es findet kein Verbrauch von Zink oder Blei wie bei dem McArthur-Forrest'schen oder Siemens'schen Verfahren statt; endlich sind auch keine Schmelzöfen und Zinkspähne erforderlich. — Cowper Coles benutzt am positiven Pol Eisenplatten; es ist daher schwer zu verstehen, wie und warum seine Gold-Kalium-Cyanidlösung nicht verunreinigt werden soll. Nimmt man auch an, dass sich das Gold auf der Aluminiumkathode in gleichmässiger Weise niederschlagt und zwar derart, dass dasselbe in Form eines Metallblattes, welches sich leicht abschälen oder abkratzen lässt, ausgeschieden wird, so ist dies gerade derjenige Punkt, welcher schwerwiegende Bedenken hervorrufen muss. Es erscheint aber nicht recht glaubhaft, dass man einen dicken Ueberzug auf dem Aluminium erhalten wird, und dass das Gold nicht auf den Boden des Gefässes fallen soll. Jedenfalls steht es fest, dass keine Firma Kathoden adoptieren wird, von welchen das Gold einfach abgestreift werden kann, da eine solche Methode die Arbeiter direkt zum Golddiebstahl verleiten würde.

Die Patente, welche Andreoli auf seine aus Bleisuperoxyd hergestellten Anoden erhalten hat, sind fur Transvaal, die Vereinigten Staaten Amerikas, Canada und Mexiko an Charles Butters verkauft worden. Die in dem Siemens & Halske'schen Verfahren benutzten Eisenanoden lösen sich auf und vermischen sich mit dem Elektrolyt, indem sich Eisenoxyd und Berliner Blau bildet. Die Bleisuperoxyd-Anoden dagegen sind in einer Kaliumcyanidlösung nicht löslich, der Elektrolyt bleibt daher stets klar. Das Gold schlägt sich auf den Eisenkathoden nieder, welche bei genügender Stärke des Ueberzuges herausgenommen und in geschmolzenes Blei eingetaucht werden; das letztere absorbiert sofort das Gold, und nach einigen Minuten können die Eisenkathoden in die Fällbottiche zurückgebracht werden, und der Prozess beginnt von neuem etc. Bis jetzt wurde nur in mehreren Werken von Transvaal die Elektrolyse zur Ausscheidung von Gold verwendet, in diesem Jahre werden aber einige von Ch. Butters errichtete elektrolytische Anlagen in den Vereingt. Staaten Amerikas und Mexiko den Betrieb eröffnen.

Die Ueberlegenheit der elektrolytischen Fällung über diejenige mittels Zink bei der Verarbeitung der sog. Tailings (zerkleinerte Erzmasse) wird jetzt allgemein anerkannt. Einige Verbesserungen, welche man erst kürzlich eingeführt hat, erhöhen noch die Ausbeute. Der Zinkprozess lässt sich bei der Abscheidung von Gold aus den Slimes-Lösungen (Slimes ist der feinste Sand, welchen man bei der Pocharbeit erhält) nicht anwenden, wahrend der elektrische Strom das Metall leicht, selbst aus sehr verdünnter Lösung fällt. Während eines Jahres wurden in der Robinson-Grube 76000 Tonnen Slimes verarbeitet, welche im Durchschnitt 8,7 g Gold

auf die Tonne lieferten. Slimes-Anlagen sollen jetzt auf mehreren Gruben in Transvaal errichtet werden. Eine Neuerung, welche hier noch zu erwähnen ist, besteht in der Oxydation des Schlammes mittels komplizierter Luft nach dem Abziehen der Lauge; es sind daher in sämtlichen Slimes-Anlagen grosse Luftkompressors installiert worden. Die Slimes bringt man im Wasser mittels Kalk zum Koagulieren, konzentriert sie in Spitzkasten, und lässt sie in Trögen unter fortlaufender Strömung sich absetzen. Die Schlammasse wird auf 1/2 bis 7 resp. 10% der ursprünglich verarbeiteten Slimes konzentriert. Dieselbe lässt sich nicht auslaugen; man wäscht dieselbe durch Dekantieren aus, infolgedessen erhält man auf jede Tonne Slimes 6—8 Tonnen Lösung anstatt 2 Tonnen, wie bei der Verarbeitung von Tailings. Das Resultat ist, dass die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass sie nur 0,001 bis 0,01% Cyankali und 0,4 bis 1,5 g Gold anstatt 6,2 g auf die Tonne Lösung enthält.

Die wichtigsten Punkte, auf welche man bei dem elektrolytischen Verfahren hauptsächlich sein Augenmerk richten muss, sind: eine genaue Feststellung der Stromdichte pro cm^2 auf der Anode resp. Kathode und ausserdem die Zeitdauer für die Einwirkung des elektrischen Stromes, welche sich nach dem Gehalt der Lösung richtet. Die Flüssigkeit darf ferner keine festen Substanzen enthalten oder mit anderen Worten, die Lösung muss vollkommen klar sein. Die Klarheit derselben hängt aber hauptsächlich von der Löslichkeit der Anode ab. Die Eisenanode, welche im Siemens & Halske'schen Verfahren Verwendung findet, stellt unter Einwirkung eines den jeweiligen Verhältnissen entsprechenden Stromes eine vorzügliche Elektrode dar, welche in jeder beliebigen Menge ohne Schwierigkeit zu beschaffen ist und welche sich überall leicht in den Fällbottichen anordnen lässt. Bei einer Stromdichte von 0,03 oder 0,04 Ampère pro Quadratfuss (1 □-Fuss = 0,0929 m^2) wird nur eine sehr geringe Zersetzung der Eisenanode stattfinden; eine solche Anode mit einer Dicke von 3/16 Zoll (4 mm) sollte bei einer Stromdichte von 0,035 Ampère auf den Quadratfuss 5 Jahre, möglicherweise noch länger halten. Für die Stromdichte scheint es eine Grenze zu geben, bis zu welcher eine Eisenanode nur eine sehr geringe Zersetzung erleidet; über jenen Punkt hinaus findet dann aber eine schnellere Oxydation derselben statt.

Es mag paradox klingen, wenn man voraussagen will, dass die elektrolytischen Methoden der Zukunft von den jetzt gebräuchlichen ganz verschieden sein werden. Ein Grund zu der Annahme, dass beispielsweise der Gleichstrom ausschliesslich für elektrochemische Zwecke geeignet sein soll, ist nicht vorhanden. Vor nicht allzu langer Zeit wurden der Wechselstrom und hohe Spannung selbst von bedeutenden Elektrotechnikern noch mit Misstrauen angesehen. Trotzdem haben sich dieselben Eingang verschafft, und zahlreiche Beleuchtungs- und Kraftübertragungsanlagen würde man ohne Verwendung von Wechselstrom gar nicht haben ausführen können. Warum soll es nicht möglich sein, dass an stelle des alten elektrolytischen Systems ein neues auf Wechselstrom und hoher Spannung basierendes tritt, welches unter geringerer Zeitbeanspruchung und in Folge dessen mit niedrigeren Kosten Resultate zu erzielen vermag, mit welchen die gegenwärtig mittelst Gleichstrom erhaltenen nicht mehr konkurrieren können?

ÜBER AKKUMULATOREN-SÄURE.

Von *H. Bornträger.*

Bekanntlich sind die Hauptbedingungen eines guten Akkumulators reine Materialien d. h. reines Blei, reine Schwefelsäure, reines Superoxyd.

Das Blei enthält häufig Kupfer- und Eisen-, die Schwefelsäure Eisen-, Chlor-, Arsen- und Stickstoffverbindungen, die Mennige und die Bleiglätte Chlor, Kupfer, Eisen und Mangan. Eine oder mehrere dieser Verunreinigungen in grösserer Menge vorhanden, es genügen oft schon 0,1 pCt., sind schon imstande die Dauerhaftigkeit einer Batterie in Frage zu stellen resp. dieselbe ganz zu ruinieren. Darauf muss entschieden hingearbeitet werden und es ist sehr zu bedauern, dass es immer noch nicht

ganz der Fall ist. Wenn man die Reinheit der meisten chemischen Produkte der chemischen Industrie und der Pharmarcie betrachtet, muss man sich über die Unzuverlassigkeit der meisten anorganischen Produkte gradezu wundern. Glätte und Mennige muss den Bleihütten überlassen bleiben, wenden wir uns speziell zur reinen Schwefelsäure. Wie man so oft im Leben etwas aus der alten Rumpelkammer hervorholt, so ist es auch mit der Wissenschaft. Im Jahre 1881 erfand ich das D. R. P. 15751 zur Darstellung arsen- und selenfreier Schwefelsäure aus Kiesabbranden und Sodaschlamm, welches indessen von mir fallen gelassen wurde, da damals arsen- und selenfreie Schwefelsäure kein Massenartikel war. Heute steht die Sache anders, da die Akkumulatorenfabriken dieselbe haben müssen. Das Patent besteht darin, dass aus dem Sodaschlamm mittelst Druck und Wasser das fünffach Schwefelkalkium ausgelaugt wird und mit dieser Lauge gleichfalls unter Druck gemahlene Kiesabbrände imprägniert werden. Es entsteht dadurch ein künstlicher Schwefelkies von ca. 25 pCt. Schwefelgehalt, der sich schon mit dem Zündholz entzünden lässt und Folge seiner Fabrikation, da alles Arsen in die Salzsäure übergeht (bei der Sulfatfabrikation), und ebenso das Selen, arsen- und selenfrei sein muss. Die Trennung vom Eisen kann nur durch geeignete Flugstaubkammern erfolgen. Chlor ist selbstredend hier auch ganz ausgeschlossen. Ich würde daher den Herren Fabrikanten, die sich mit der Herstellung von arsen-, selen- und chlorfreier Schwefelsäure befassen, empfehlen, dieses erloschene Patent näher zu berücksichtigen.

Frielendorf, im Januar 1899.

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Bei der elektrolytischen Reduktion von Paranitroverbindungen, die wie aus dem Vorhergesagten hervorgeht, teilweise anders reagieren, haben Arthur A. Noyes und John J. Dorrance (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2349) folgende Resultate erhalten.

Die Reduktion des Paranitranilin liefert in schwefelsaurer Lösung Paradiamidobenzol, es ist also die Nitrogruppe direkt zur Amidogruppe reduziert worden. Ebenso ergab das Paranitrophenol nur Paraamidophenolsulfonsäure. Die Reduktion des Parachlornitrobenzols führte merkwürdigerweise zur Paraamidophenolsulfonsäure, so dass also eine Verdrängung des Chlors durch die Hydroxylgruppe stattfand.

Umfangreiche Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern führte W. Löb aus. Bei der Reduktion der 3 Nitrobenzoësäuren in alkalischer Lösung (Zts. f. E. 2. 529) lieferte die o-Säure o-Hydrazobenzoësäure und Azoxybenzoësäure, die m- und p-Säure dagegen die entsprechenden Azobenzoësäuren. Im Gegensatz hierzu entstand bei der Reduktion des o Nitrophenols in alkalischer Lösung o Amidophenol.

Bemerkenswert sind nun aber die Anschauungen, die sich Löb auf Grund dieser und von andern ausgeführten Arbeiten über den Reduktionsvorgang in alkalischer und saurer Lösung, bei welchen bekanntlich verschiedene Produkte auftreten, gebildet hat. Indem Löb von der Annahme ausgeht, dass alle Reaktionen Ionenreaktionen sind, kommt er zu dem Schluss, dass auch der Nitrogruppe die Fähigkeit, dissociiert zu werden, innewohnen muss. Um dies erklärlich zu machen, nimmt er eine vorgängige Wasseraddition an die Nitrogruppe an, so dass dieselbe folgende Gestalt erhält:

$$R - NO_2 + 2H_2O = R - N \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

Ein solcher Körper ist nun allerdings nicht sofort für sich dissociiert, denn würde die Dissociation in der Weise erfolgen, dass die Wasserstoffatome sich abspalten, so müsste die Nitrogruppe saure Natur besitzen, während sie basische Eigenschaften hätte, wenn sich OH Ionen abspalten würden, was bekanntlich nicht der Fall ist. Dagegen ist die Möglichkeit, dass diese Gruppe dissociert zu werden vermag, wenn bestimmte Verhältnisse eintreten, nicht ausgeschlossen. Solche Verhältnisse sind aber vorhanden, sobald durch Stromwirkung Alkali, Metalle

oder Wasserstoff an der negativen Elektrode auftreten.

In einer alkalischen Lösung haben wir nun Metall- und Hydroxylionen neben zu vernachlässigenden Mengen Wasserstoffionen. Der elektrische Strom wird also an den negativen Pol z. B. Natrium-Ionen überführen und da diese Natriumionen das Bestreben haben wieder OH Ionen zu bilden, so können sie entweder mit dem Wasser oder mit dem Nitrokörper, der nach obiger Anschauung ja auch Hydroxyle enthält, reagieren. Man kann nun nicht annehmen, dass die Bindung des Hydroxyls im Wasser eine schwächere ist, als im Nitrokörper, denn dann würde nur Reaktion des abgeschiedenen Natriums auf das Wasser eintreten, aber keine Reduktion, weil man sonst die weitere unzutreffende Annahme machen müsste, dass der weit weniger positive Wasserstoff stärkere Affinität zum OH hatte, als das Metall Natrium. Lassen wir also die Abtrennung der Hydroxyle des Nitrokörpers durch das metallische Natrium erfolgen, so wird in dem Fall, dass alle 4 Hydroxyle entfernt werden die Gruppe

$R - N \lessdot$ übrigbleiben, die sich mit einer zweiten gleichen zu $R - N = N - R$ verbinden kann, es entsteht also ein Azokörper. Sind dagegen nur 3 dieser OH Ionen abgetrennt, so entsteht der Azoxykörper aus 2 Komplexen unter gleichzeitiger Wasserabspaltung

$$R-N\overset{OH}{\leqslant} + \overset{HO}{\geqslant}N-R = R-N\overset{O}{\diagup\diagdown}N-R+H_2O.$$

Im Fall der Ablösung von 2 Hydroxylgruppen würde der Nitrosokörper entstehen

$$R-N\overset{OH}{\underset{}{\lessdot}}OH = R-N=O+H_2O.$$

Der Fall, dass nur 1 Hydroxyl eliminiert wird, wobei ein Körper

$$\begin{matrix} R-N-O-N-R \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad\;\; O \end{matrix}$$

sich bilden müsste, ist noch nicht beobachtet worden.

Bei der alkalischen Reduktion der Nitrokörper hat man nur Azo- und Azoxykorper erhalten, daher kommen die beiden ersten Dissociationsmöglichkeiten in Betracht.

(Wie übrigens später Haber gefunden hat, lässt sich auch die Bildung des Nitrosokörpers bei der Reduktion in alkalischer Lösung konstatieren).

Bekanntlich entstehen nun in alkalischer Lösung auch Hydrazo- und Amidoverbindungen, dieselben treten aber erst auf, nachdem der typische Verlauf der alkalischen Reduktion beendet ist und der durch das Natrium in statu nascendi gebildete Wasserstoff zur Einwirkung auf die ersteren Reduktionsprodukte gelangt. Dieser Wasserstoff lagert sich eben an, so bald eine weitere Reduktion durch das Natrium ausgeschlossen ist.

Bei der Reduktion in saurer Lösung treten die Wasserstoffionen der Sauren in Wirkung. Auch dieser an der negativen Elektrode sich bildende Wasserstoff wird Hydroxylionen bilden wollen, er kann aber nicht nur die am Stickstoff vorhandenen Hydroxyle herausholen, sondern sie gleichzeitig ersetzen. Es entsteht also Anilin, indem zwei Hydroxyle eliminiert, zwei weitere durch Wasserstoff ersetzt werden. Auch die Bildung von Azo- und Azokörpern ist möglich, wenn zwei Moleküle der Nitrokörper in Reaktion treten. Werden dagegen zwei Hydroxyle eliminiert und eines durch H ersetzt, so bildet sich ein Hydroxylaminkörper, wie dies bekanntlich in schwefels. Lösung eintritt.

$$R-N\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix} + 4H = R-N<^{OH}_{H} + 3H_2O$$

In einer weiteren Untersuchung konnte Löb nachweisen, dass der von Gattermann aufgestellte Reaktionsmechanismus, intermediäre Bildung eines Hydroxylaminderivates in der That statt hat. (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1894).

Bei der elektrolytischen Reduktion von in konzentrierter Salzsäure suspendiertem Nitrobenzol liess sich nämlich o. und p. Chloranilin erhalten, das nur nach folgenden Reaktionsgleichungen entstanden sein kann.

$$C_6H_5 - NO_4 + 4H = C_6H_5N<^{OH}_{H} + H_2O$$

$$C_6H_5-N<^{OH}_{H} + HCl = C_6H_5-N<^{Cl}_{H} + H_2O$$

$$C_6H_5-N<^{Cl}_{H} = {}^{o}_{p}\,Cl - C_6H_4 - NH_2.$$

Dabei sollte also intermediär Phenylchloramin entstehen, Löb konnte auch bei der Verarbeitung des Elektrolysenproduktes das Auftreten eines festen Körpers bemerken, der sich aber so rasch in ein Oel umwandelte, dass an eine Isolierung nicht gedacht werden konnte.

Wird eine alkoholisch salzsaure Lösung zur Reduktion benutzt, so ist der Reaktionsverlauf ein anderer, indem der Hauptsache nach Benzidin, daneben etwas Azobenzol und Chloranilin entstehen.

In der Erwartung, dass eine ähnliche Reaktion auch in Lösungen anderer Säuren eintritt, nahm Löb die Elektrolyse des Nitrobenzols in ameisensaurer, essigsaurer und oxalsaurer Lösung vor (Zts. f. E. 3. 471). So wäre in ameisensaurer Lösung die Bildung von Amidobenzoësäure nach folgender Gleichung zu erwarten:

$$C_6H_5 - NO_2 + 4H + HCOOH = C_6H_5 - NHCOOH + 2H_2O$$

$$C_6H_5 - NHCOOH = C_6H_4 < {COOH \atop NH_2}.$$

Bei der Elektrolyse entstanden in diesem und in den andern Fällen aber nur Benzidin (70 pCt.), geringe Mengen Azobenzol und etwas p-Amidophenol.

Auch die ammoniakalische Lösung des Nitrobenzols wurde von Löb reduziert, dabei erhielt er Azobenzol und Hydrazobenzol, wie im Vornherein anzunehmen war.

Ausgehend von seinen theoretischen Ansichten über die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper, nach welchen in saurer Lösung jede Reduktionsphase vom Hydroxylaminderivat bis zum Amidokörper bei vollständiger Reduktion auftreten muss, unternahm es Löb, Bedingungen ausfindig zu machen, durch welche man jeden beliebigen Reduktionsgrad festhalten kann (Zts. f. E. 4. 428). Dieser Zweck musste sich durch Zugabe von solchen Kondensationsmitteln erreichen lassen, welche auf bestimmte Reduktionsprodukte reagieren, oder einfacher durch Zugabe einer Substanz, die mit verschiedenen Zwischenstufen reagiert, wobei durch entsprechende Aenderung der Spannung resp. der Stromdichte die Kondensation bei einem bestimmten Reduktionsgrad erfolgt. Ein solches Mittel ist der Formaldehyd, welcher mit Hydroxylaminderivaten, Hydrazo- und Amidokörpern zu reagieren vermag.

Löb hat nun die Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Formaldehyd in salzsaurer Lösung (10 Teile $C_6H_5 - NO_2$, 35 Teile rauchende Salzsäure, 25 Volumteile 40proz. Formaldehydlösung, 70 Volumteile Alkohol) und mit Bleikathoden ausgeführt. Bei einem ersten Versuch ohne Zusatz von Formaldehyd zeigte sich, dass bei allen Spannungen von 2,5—6 Volt und Temperaturen von 20—80° ausschliesslich Anilin erhalten wurde, während niedrigere Reduktionsprodukte nicht entstanden. Damit war nachgewiesen, dass unter diesen Umständen das letzte Reduktionsprodukt sich bildet. Wurde nun die Elektrolyse bei Gegenwart von Formaldehyd ausgeführt, so entstand bei niedriger Spannung ein Kondensationsprodukt von Anilin mit Formaldehyd, bei höherer Spannung dagegen ein Kondensationsprodukt mit Phenylhydroxylamin Es ist also hier keineswegs die Spannung für das Endprodukt massgebend, sonst müsste ja bei niedriger Spannung das niedrige Produkt, also Phenylhydroxylamin, bei höherer das Anilin sich bilden. Dagegen kommt es auf die Stromdichte an, indem bei niedriger Stromdichte das sich intermediär bildende Phenylhydroxylamin in so geringer Konzentration auftritt, dass vor dem Eintritt der Kondensation desselben mit Formaldehyd der Wasserstoff Zeit findet, das Phenylhydroxylamin weiter zu reduzieren bis zum Anilin, welch letzteres dann mit Formaldehyd reagiert. Bei hoher Stromdichte ist dagegen die Konzentration des primär entstehenden Phenylhydroxylamins eine so grosse, dass Kondensation mit Formaldehyd erfolgt, noch bevor es zu weiterer Reduktion kommt.

Die Produkte nun, welche unter verschiedenen Spannungen erhalten wurden, sind: Bei Spannungen von 5 Volt und Temperatur 45 — 60° polymerer p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol

$$\left(C_6H_4 < {NH-OH \atop CH_2OH} - H_2O\right)x,$$

bei Spannungen von 2,8—3,0 Volt dagegen polymerer Methylen-di-p-Anhydroamidobenzylalkohol

$$\left(CH_2 < {HN - C_6H_4 - CH_2 \atop HN - C_6H_4 - CH_2} > O\right)x.$$

Dass die Ueberlegungen über den Reaktionsverlauf vollkommen zutreffen, beweist der Versuch der rein chemischen Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Formaldehyd, welcher als ein rasch verlaufender p-p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol, das elektrolytische Reduktionsprodukt bei hoher Spannung lieferte.

Wie aus den Formeln für die Kondensationsprodukte hervorgeht, hat der Formaldehyd nicht die einfachen Kondensationsprodukte gebildet, sondern auch in der

p-Stellung zur Nitrogruppe eingewirkt. Um diese Einwirkung zu vermeiden, führte Löb dieselben Versuche mit p-Nitrotoluol aus, bei welchem die p-Stellung zur Nitrogruppe durch die indifferente CH_3-Gruppe besetzt ist. Dabei bildeten sich nun aber unabhängig von den Stromverhältnissen immer zwei Körper, p-Dimethylanilin und ein Kondensationsprodukt des p-Toluidins mit Formaldehyd. Die Bildung des Dimethylanilin ist durch einen sekundären Prozess veranlasst, nämlich durch weitere Reduktion des aus Toluidin mit Formaldehyd in saurer Lösung entstandenen Dimethylenditoluidins bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd.

Löb hat weiterhin (Ber. d. d. chem. Ges. 31. 2037) gefunden, dass durch Reduktion von Nitrobenzol bei Gegenwart von Formaldehyd in salzsaurer Lösung mit einer Platinkathode bei niedriger Temperatur (12°) und unter kräftigem Umrühren p-Amidobenzylalkohol entsteht.

Einen wesentlichen Fortschritt in der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern bildet die von Löb ausgeführte Darstellung von gemischten Azokörpern durch Reduktion von Gemischen zweier Nitrokörper in alkalischer Lösung.

Kauffmann und Hof haben bei der elektrolytischen Reduktion des m Nitrobenzaldehyds bei Gegenwart von Alkali m Azobenzylalkohol und in geringer Menge m Azobenzoësäure erhalten, deren Entstehung insofern nicht merkwürdig ist, als bekanntlich bei der Einwirkung von Alkalien auf Aldehyde sich Alkohole und Säuren bilden, welche beide dann der elektrolytischen Reduktion unterliegen. Bei der Wiederholung dieses Versuches (Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2201) fand Löb ebenfalls Azobenzylalkohol in sehr geringer Menge, die Azosäure dagegen bestand zum grössten Teil aus einem gemischten Azokörper der Formel $COOH-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CH_2-OH$. Diese Beobachtung führte ihn darauf, äquimolekulare Lösungen zweier Nitrokörper der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung zu unterwerfen, um so bestimmte gemischte Azoverbindungen zu erhalten. Die Reaktion gelang so mit p Nitrotoluol und m Nitrobenzoësäure, mit Nitrobenzolsulfosäure und Nitrobenzoesäure, mit p Nitranilin und m Nitrobenzoësäure etc.

Ein Vorzug dieser elektrolytischen Methode besteht nun darin, dass beliebig substituierte Azokörper erhalten werden können, während nach dem Griess'schen Verfahren bekanntlich nur o- und p-substituierte Azoverbindungen entstehen. Allerdings ist es Löb bis jetzt noch nicht gelungen, die als Farbstoffe so wichtigen Oxyazokörper auf diesem Wege darzustellen, da die Reduktion von Nitrophenolen zu Azophenolen nicht eintritt.

Bei der Ausführung der meisten dieser Reduktionsprozesse organischer Nitrokörper hat man hauptsächlich auf die Variation der Stromdichte und des Materiales der Elektroden geachtet. Haber hat nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt (Ztschr. f. E. 4, 506), bei welchen nicht die Stromdichte, sondern vielmehr das Kathodenpotential geändert wurde, da nach ihm die Reduktions- und Oxydationsprozesse von dem Potential der betreffenden Elektrode abhängen und die Stromdichte und das Elektrodenmaterial nur die Elektrodenpotentiale und die Aenderung desselben im Verlaufe der Elektrolyse bestimmen. Dadurch liess sich eine so wünschenswerte Aufklärung über den Vorgang der Reduktion gewinnen, der sonst so viel willkürliches zeigt. Die Untersuchungen wurden mit der alkoholisch-alkalischen, alkoholisch-schwefelsauren und essigsauren Lösung des Nitrobenzols vorgenommen und die Kathodenpotentiale unter Zuhilfenahme einer Decinormalelektrode (Hg, Hg_2Cl_2 $^1/_{10}$n. KaCl) gemessen.

In einer Lösung von 25 g Nitrobenzol, 40 g Aetznatron 50 g H_2O und 350 g Alkohol zeigte sich eine platinierte Platinplatte gegen die Decinormalelektrode um 0,72 Volt negativ. Durch kathodische Polarisation der Platinplatte vermittelst einer äusseren regulierbaren Stromquelle konnte dieselbe immer negativer gemacht werden und bei — 1,29 Volt traten Wasserstoffblasen auf, wobei eine Stromdichte von 3,5 Amp. pro qdm erreicht wurde. Noch tiefere Potentiale liessen sich durch weitere Steigerung der Stromdichte und durch Anwendung einer Zinkkathode (nach Elbs) bis zu — 1,78 Volt erreichen. Es konnte also unter Benutzung einer Platinelektrode in der Elektrolysenzelle die Reduktionsenergie in dem Intervall von — 0,72 bis — 1,29 Volt successive mehr und mehr gesteigert und folglich verschiedene Reduktionsstufen herbeigeführt werden, vorausgesetzt, dass solche bei den Nitrokörpern auftreten. In der alkoholischalkalischen Lösung ist das Reduktionsschema des Nitrobenzols bekanntlich

$$C_6H_5-NO_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\overset{\vee}{O}}{N}-N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$$

die Reduktion sollte also vom Nitrobenzol über das Azoxybenzol, Azobenzol zum Hydrazobenzol vor sich gehen.

Die Reduktion des Nitrobenzols zur ersten Stufe, dem Azoxybenzol, gelang nun in der That durch Anwendung eines Kathodenpotentials von —0,93 Volt gegenüber der Decinormalelektrode. Dabei wurden allerdings noch geringe Mengen Azobenzol, aber auch Spuren von Hydrazobenzol und Anilin, den tiefsten Reduktionsprodukten, erhalten.

Um die sehr merkwürdige Bildung des Anilins aufzuklären, unternahm Haber den Versuch der Elektrolyse einer alkoholisch-alkalischen Hydrazobenzollösung bei sehr tiefen Kathodenpotential (bis — 1,78 Volt), wobei es aber nur spurenweise gebildet wurde. Es ist also unmöglich, dass bei dem viel höheren Potential der Azoxybenzolbildung das Anilin über das Hydrazobenzol entstanden ist.

Deshalb war ein anderes Reaktionsschema für die Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung aufzustellen, das aus einer Beobachtung Bambergers, nach welcher Nitrosobenzol mit Phenyl-β Hydroxylamin unter glatter Bildung von Azoxybenzol reagiert, sich ableiten lasst. Dieses Reaktionsschema ist folgendes:

$$C_6H_5-NO_2 \rightarrow C_6H_5-N=O \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5-NH_2$$

$$\searrow \qquad \swarrow$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\vee}}{N}-N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$$

Die Bildung des Nitrosobenzols als Zwischenstufe bei der elektrolytischen Reduktion liess sich nun thatsachlich dadurch erweisen, dass eine Lösung von α Naphtol und Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt wurde, wodurch eine rote Lösung von Benzolazo-α naphtol entstand, welches nach Bamberger im Sinne folgender Gleichung sich bildet:

$$C_6H_5-N=O+H_2NOH+C_{10}H_7OH=C_6H_5-N=N-C_{10}H_6OH+2H_2O.$$

Das Nitrosobenzol direkt nachzuweisen, ist unmöglich, da es ein energischer Depolarisator ist und sofort zu Phenyl β Hydroxylamin reduziert wird, welches mit neugebildetem Nitrosobenzol dann Azoxybenzol liefert. Dabei tritt gleichzeitig bei tieferen Kathodenpotentialen eine Zersetzung des Phenylhydroxylamins zu Azobenzol und Reduktion zu Anilin ein.

Das Reduktionsschema in alkoholisch saurer Lösung ist nach Versuchen von Häussermann und Elbs

$$C_6H_5-NO_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\vee}}{N-N}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \begin{array}{l} \nearrow C_6H_5-NH_2 \\ \searrow NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \end{array}$$

Die saure Nitrobenzollösung ist ein schlechter Depolarisator, eine platinierte Platinelektrode zeigte ein Potential von +0,04 Volt gegen die Dezinormalelektrode. Es wurde nun ein Versuch bei —0,28 Volt gegen die Dezinormalelektrode ausgeführt, dabei aber nicht glatt Azoxybenzol, sondern nebenbei grössere Mengen p Amidophenol erhalten. Bei weiteren Versuchen bildete sich auch p Phenetidin. Es ist also intermediär wieder Phenylhydroxylamin entstanden, das sich in der sauren Lösung zu Amidophenol und Phenetidin umlagerte. Die Bildung des Azoxybenzols ist folglich abermals ein sekundärer Prozess aus Nitrosobenzol, dessen Entstehen durch Elektrolyse einer mit Hydroxylamin und α Naphtylamin versetzten Nitrobenzollösung festgestellt werden konnte, und Phenylhydroxylamin. Das Azoxybenzol wird dann weiter zu Hydrazobenzol reduziert, das sich in der sauren Lösung zu Benzidin umlagert. Anilin entsteht in geringer Menge durch Reduktion des Phenylhydroxylamins Da nun in saurer Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit des zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sich abspielenden Prozesses sehr gering ist, so können grössere Mengen von Phenhylhydroxylamin im Elektrolyten angehauft werden und wenn man nun die Geschwindigkeit seiner Umlagerung in p Amidophenol und p Phenetidin möglichst verlangsamt durch Wahl einer schwachen Saure, so lässt sich Phenylhydroxylamin direkt durch elektrolytische Reduktion erhalten. Dies wurde von Haber bei der Elektrolyse des Nitrobenzols in essigsaurer Lösung erreicht, die der geringen Leitfahigkeit halber mit hoher Spannung durchgeführt wurde. Dabei entstand trotz des tiefen Potentials nur sehr wenig Anilin, ein Beweis für die geringe Depolarisationskraft, welche das Phenylhydroxylamin ausübt.

Ueber die Darstellung von Phenyl β Hydroxylamin veröffentlicht nun Haber

(Zts. f. E. 5. 77) genaue Angaben. Darnach wird die Reduktion des Nitrobenzols in essigisaurer Lösung mit einer röhrenförmigen Platinkathode, durch welche zur Kühlung bestimmtes Wasser von fast 0° zirkuliert, bei etwa 8 Amp. Stromdichte pro qdm durchgeführt. Die Anodenflüssigkeit ist verdünnte Schwefelsäure und wird gleichfalls durch Wasser, welches einen Glaskühler durchläuft, stark abgekühlt. Die Spannung, welche zum Prozess nötig ist, beträgt etwa 20 Volt, dabei war die Temperatur im Kathodenraum etwa 14—19°. Die Lösung im Kathodenraum wurde durch einen starken Wasserstoffstrom fortwährend gut durchgerührt. Die Mengen Phenylhydroxylamin, welche unter diesen Bedingungen gewonnen wurden, sind allerdings nicht bedeutend, aus 20 g Nitrobenzols 430 ccm Eisessig (verdünnt zu 850 ccm) wurden 0,5—0,9 g Phenylhydroxylamin erhalten.

In gleicher Weise wie Nitrobenzol wurde o Nitrotoluol der elektrolytischen Reduktion unterworfen und dadurch o Tolylhydroxylamin gewonnen.

In neuester Zeit hat Elbs (Zts. f. E. 5. 108) durch eine Reihe von Versuchen dargethan, dass die Reduktion von Nitrokörpern zu Azo- und Hydrazoverbindungen mit viel höheren Stromdichten vorgenommen werden kann, als man bisher verwendete, besonders dann, wenn an stelle von Natriumhydroxyd Natriumacetat im Kathodenraum verwendet wird und die Lösung Siedehitze besitzt. So werden aus 20 g Nitrobenzol unter Anwendung eines Nickeldrahtnetzes als Kathode bei Benützung einer Stromdichte von 10 Amp. pro 100 qcm 95% der Theorie an Azobenzol erhalten. Ist alles Nitrobenzol in Azobenzol übergeführt, so beginnt unter diesen Bedingungen Wasserstoffentwicklung und soll Hydrazobenzol dargestellt werden, so muss die Stromdichte auf 2—3 Amp. erniedrig werden. Die Ausbeute an letzterem beträgt 90% der Theorie.

Bei der Darstellung von o Azotoluol aus o Nitrotoluol kann die Stromdichte 14 Amp betragen, — soll aber zu Hydrazotoluol weiter reduziert werden, so wird die Stromdichte auf 2—3 Amp. verringert. p Nitrotoluol kann mit 16 Amp. Stromdichte reduziert werden, um zu p Azotoluol zu gelangen, für die Darstellung des p Hydrazotoluols wird nach der Bildung des Azotoluols mit 2 Amp. Stromdichte weiter elektrolysiert. Ganz analog verhalten sich p Nitro o Xylol und m Nitranilin, welch letzteres zuerst m Diamidoazobenzol und dann m Diamidohydrazobenzol in bekannter Weise lieferte.

Im Anschluss an diese Versuche stellte Illig den Einfluss von Konzentration der Lösungen an Nitrobenzol und Temperatur derselben auf die anzuwendende Maximalstromdichte fest; aus seinen Versuchen geht hervor, dass mit steigender Konzentration und Temperatur auch die Stromdichte erhöht werden kann.

Weiterhin haben Elbs und Schwarz (Zts. f. E. 5. 113) die elektrolytische Reduktion des m Nitro p Toluidins vorgenommen. Dabei darf die Stromdichte aber keineswegs die Beträge erreichen, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen angewendet wurden, weil sonst neben dem Azokörper m Toluylendiamin entsteht. Die weitere Überführung in das m Diamidohydrazotoluol wird mit 2—3 Amp. Stromdichte vorgenommen, dabei entstehen immer beträchtliche Mengen m Toluylendiamin, dadurch, dass weitere Reduktion des Hydrazokörpers nebenbei erfolgt.

Damit wollen wir die elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern verlassen und die noch verbleibende geringe Anzahl organischer Reduktionsprozesse besprechen.

Die elektrolytische Reduktion des Pyridins zu Piperidin hat F. B. Ahrens (Zts. f. E. 2. 577) durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde Pyridin mit der 10fachen Menge 10%iger Schwefelsäure gelöst und in einer Thonzelle mit einer Bleikathode bei 12 Amp. Stromdichte per qdm behandelt. Dabei tritt längere Zeit keine Wasserstoffentwicklung auf, erst allmählich nimmt diese zu, während die Temperatur gleichzeitig auf 55° steigt. Es können so 95% des Pyridins in Piperidin übergeführt werden. Die Reduktion gelingt auch ohne Trennung der Pole, da die beiden Körper Pyridin und Piperidin durch den elektrolytischen Sauerstoff nicht verändert werden. Ebenso kann Picolin zu Pipecolin reduziert werden. Merkwürdigerweise versagten die Bleikathoden nach längerem Gebrauch, so dass kein Piperidin mehr erhalten wurde. Über einen andern Körper, der aus einer Lösung von Pyridin in konzentrierter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser versetzt worden war, bei der Reduktion entstand, ist vorläufig nichts genaueres bekannt.

L. Pincussohn (Zts. f. E. 4. 171), der die Reduktion von Pyridin wiederholte, konnte trotz vielfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen kein Piperidin erhalten, so dass anzunehmen war, dass Ahrens nicht alle wichtigen Momente angegeben hat. Inzwischen ist bekannt geworden, dass

es zum Gelingen des Versuches notwendig ist, die Bleikathode schon vor dem Eintauchen in die Lösung mit der Stromleitung zu verbinden.

Weiteres hat Ahrens Nitrosopiperidin der elektrolytischen Reduktion in 10 %iger Schwefelsäure bei 14 Amp. Stromdichte unterworfen und Piperidin, Piperidylhydrazin neben schwefelsaurem Ammon erhalten.

Auch Chinolin wurde, in der 20fachen Menge 10 %iger Schwefelsäure gelöst, durch den Strom reduziert, dabei bildete sich wenig Tetrahydrochinolin und der Hauptsache nach ein trimolekulares Dihydrochinolin als gelbliches amorphes Pulver. (Die Anodenflüssigkeit nimmt während der Elektrolyse eine rote Färbung an und scheidet eine geringe Menge brauner Nädelchen ab, die Wolle direkt gelblich grün färben).

Ebenso verhält sich Chinaldin, welches Tetrahydrochinaldin und ein polymeres Dihydrochinaldin ergibt.

Orange Farbstoffe entstehen bei der elektrolytischen Reduktion der gelben alkalischen Kondensationsprodukte der Paranitrotoluolsulfonsäure, welche Azoxy-, Azo- und Dinitrostilbendisulfosäure enthalten (Zts. f. E. 2. 649). Die Reduktion wird in alkalischer Lösung mit 5—15 Amp. Stromdichte pro qdm ausgeführt und so lange fortgesetzt, bis der gewünschte Farbton erreicht ist; bei zu langer Dauer entsteht Diamidostilbendisulfosäure, die nicht gefärbt ist. Benutzt man Platin-, Nickel-, Eisen- oder Kohleelektroden, so muss die Temperatur der Lösung 98—100° sein, bei Quecksilberkathoden genügt eine Temperatur von 40—60°.

Die elektrolytische Reduktion des Cotarnins zu Hydrocotarnin wurde von E. Bandow und R. Wolffenstein erfolgreich bewerkstelligt (Ber. d. d. chem. Ges. 31. 1577). Im Gegensatz zur rein chemischen Reduktion vermittelst Zink und Salzsäure verläuft dieselbe quantitativ und hat den grossen Vorzug, dass das Rohcotarnin direkt verwendet werden kann. Die Elektrolyse wird in verdünnter Schwefelsäure mit 3,5 Amp. Stromdichte an der Kathode vorgenommen und so lange fortgesetzt bis eine Probe, mit Ammoniak gefällt, einen rein weissen Niederschlag ergibt. In gleicher Weise gelingt die Ueberführung von Hydrastinin in Hydrohydrastinin.

Goppelsroeder hat das Indigblau in einer Suspension in Natronlauge durch elektrolytische Reduktion in Indigweiss überführen können. (Dingl. polyt. Journ. 251, 465; 253, 245.) Ueber diese elektrolytische Bildung der Indigoküpe hat neuerdings Arthur Binz (Zts. f. E. 5. 5) Versuche veröffentlicht, die einen unerwarteten Aufschluss über die Bildung des Indigweiss gaben.

Schon Goppelsroeder hat gefunden, dass bei gewöhnlicher Temperatur auf elektrochemischem Wege die Umwandlung des Indigblaus in Indigweiss nur eine sehr unvollkommene ist, während sie in der Siedehitze mit Leichtigkeit stattfindet, dass jedoch der Strom nicht zu lange einwirken darf, weil sonst die Küpe zerstört wird. Bekanntlich gelingt es nun aber bei der Herstellung der Indigoküpe unter Verwendung von Zinkstaub und Natronlauge schon in der Kälte eine quantitative Umwandlung des Indigotins in Indigweiss zu erzielen. Binz fand nun, dass Indigotin durch Zinkstaub schon mit ganz verdünnter Natronlauge, die aus Zinkstaub noch nicht Wasserstoff entwickeln kann, Indigweiss liefert, dass also nicht der aus Natronlauge und Zinkstaub entwickelte Wasserstoff es ist, welcher die Reduktion bewirkt, sondern das metallische Zink selbst bei der Küpenbildung in Frage kommt. Zur Prüfung dieser Annahme unternahm Binz Versuche, bei welchen eine Wasserstoffentwicklung am Zink nicht eintreten kann, dadurch, dass er Zink zur Anode in Natronlauge machte. Wurde eine solche Zinkanode mit Indigotin umgeben, so fand trotzdem, wenn nur die Konzentration der Natronlauge stark genug war, um das gebildete Zinkoxyd in Lösung zu bringen, Bildung von Indigweiss statt. Eine elektrolytische Indigoküpe würde man also in der Weise ansetzen, dass man an eine Zinkkathode das Indigotin bringt und durch Verwendung von Zinkoxydnatrium für fortlaufende Entstehung von Zink sorgt. Dieses Zink reagiert dann bei Gegenwart von Natriumhydroxyd mit dem Indigotin, bildet Indigweiss und wieder Zinkoxydnatron und so fort. Das gebildete Indigweiss wäre dann durch Anwendung eines Diaphragmas vor der Umwandlung in Indigotin an der Anode zu schützen.

Die in einer weitern Abhandlung (Zts. f. E. 5. 103) besprochenen Versuche dienen zur weitern Bestätigung der oben auseinander gesetzten Auffassung von dem Reaktionsmechanismus der Indigoküpe und können daher unbesprochen bleiben.

(Fortsetzung folgt.)

NACHTRAG ZUR ABHANDLUNG: DIE HYDROLYTISCHE DISSOZIATION UND DIE THERMOCHEMIE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Bei den von mir für die Nitrate angegebenen Zahlen für die Wärmetönungen ist ein Irrtum dadurch entstanden, dass in denselben die Bildungswärme der Salpetersäure nicht enthalten ist, was in den Tabellen nicht deutlich genug gekennzeichnet war. Es ist klar, dass die erwähnten Werthe dadurch zu gering ausgefallen sind, ebenso die danach berechnete Differenz der Wärmetönungen von Salpetersäure und Wasser. Diese Differenz muss in allen Fällen dieselbe sein, da ja die Wärmetönung der Salpetersäure eine konstante Grösse ist. Die richtigen Zahlen sind demnach leicht zu finden, sobald diese Differenz in einem einzigen Falle festgestellt ist. Hierzu kann das Silbernitrat dienen.

Es ist $Ag_2, O_2, N_2O_4 = 61,49$. Der Wert von N_2O_4 ist -4, also erhält man:

$$Ag_2, O_2, N_2, O_4 = 61,49 - 4 = 57,49.$$

Bei der Lösung in Wasser werden 10,88 Cal. gebunden, also ist:

$$Ag_2, O_2, N_2, O_4, aq = 57,49 - 10,88 = 46,61.$$

Ausserdem ist bekannt

$$Ag_2, O, N_2O_5, aq = 16,78.$$

Man erhält also die gesuchte Differenz: $46,61 - 16,78 = 29,83$.

Ferner ist auch die Wärmetönung der Salpetersäure

$$H_2, N_2, O_6, aq = 98,2$$

die des Wassers: 68,36; ihre Differenz also 29,84 in voller Uebereinstimmung.

Die für die Nitrate angeführten Zahlen werden demnach sein:

$$Na_2, O, N_2, O_5, aq = 212,46.$$

Durch Neutralisation erhält man

$$Na_2, O, aq = 155,26$$
$$H_2, N_2, O_6, aq = 98,2$$
$$\text{Neutr. W.} = 27,36$$
$$\overline{280,82}$$

Es ist aber $280,82 - 212,46 = 68,36$ die Zersetzungswärme des Wassers. Das gleiche Resultat ergeben auch die Salze anderer Säuren.

Die Wärmetönung der wässerigen salpetersauren Salze berechnet sich durch Addition von 29,84 d. h. der Differenz der Wärmetönungen von Salpetersäure und Wasser und der Neutralisationswärme zu der des Hydroxyds also:

$$Na_2, O, N_2, O_5, aq = 212,46$$
$$Na_2, O, aq = 155,26$$
$$\text{Neutr. W.} = 27,36$$
$$29,84$$
$$\overline{212,46}$$

$$K_2, O, N_2, O_5, aq = 221,94$$
$$K_2, O, aq = 164,56$$
$$\text{Neutr. W.} = 27,54$$
$$29,84$$
$$\overline{221,94}$$

$$Ba, O, N_2, O_5, aq = 216,86$$
$$Ba, O, aq = 158,76$$
$$\text{Neutr. W.} = 28,26$$
$$29,84$$
$$\overline{216,86}$$

$$Mg, O, N_2, O_5, aq = 206,32$$
$$Mg, O, H_2, O, = 149,00$$
$$\text{Neutr. W.} = 27,52$$
$$29,84$$
$$\overline{206,36}$$

$$Zn, O, N_2, O_5, aq = 132,35$$
$$Zn, O, H_2O = 82,7$$
$$\text{Neutr. W.} = 19,82$$
$$29,84$$
$$\overline{132,36}$$

$$Cd, O, N_2, O_5, aq = 115,84$$
$$Cd, O, H_2O, = 65,70$$
$$\text{Neutr. W.} = 20,32$$
$$29,84$$
$$\overline{115,86}$$

$$Cu, O, N_2, O_5, aq = 82,25$$
$$Cu, O, H_2O = 37,52$$
$$\text{Neutr. W.} = 14,88$$
$$29,84$$
$$\overline{82,24}$$

Die Uebereinstimmung wird also in keiner Weise alteriert.

EIN NEUER ELEKTRISCHER SCHMELZ- UND METALLBEARBEITUNGSPROZESS.

Bis jetzt war das Schmelzen der Erze und die Reduktion der Metalle nur in ungeheuren Oefen möglich. Wir sind an diese riesigen schwerfälligen Apparate so sehr gewöhnt, dass es zuerst etwas schwierig sein wird, die, man moechte beinahe sagen, umwälzenden elektrischen Methoden zur Reduktion der Metalle aus ihren Verbindungen anzunehmen, denn die Intensität hängt ab von der Stromstärke, dem eingeschalteten Widerstande und der Beschaffenheit, Form und Menge des Materials. Auf Grund des Prinzips, dass durch Einschaltung eines abnormen Widerstandes in einen elektrischen Strom eine grosse Hitze erzielt werden kann, hat, wie wir einer ausführlichen Darstellung in »El. World« entnehmen, **George D. Burton** seine Methoden über das Schmelzen der Erze und Erhitzen der Metalle zum Schmieden etc. entwickelt, wobei allerdings noch verschiedene mechanische Vorrichtungen notwendig werden.

Der elektrische Schweissapparat besteht in der Hauptsache aus einem Trog, der eine wässerige Lösung irgend eines Salzes, am besten Natriumkarbonat und Borax enthält. Dieser bildet die eine Elektrode, während die andere aus einem isolierten Metallstab besteht. Das zu erhitzende Stück wird auf das eine Ende des Stabes gelegt und durch diesen mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Kontakt gebracht; es entsteht dann an der Berührungsstelle ein Lichtbogen mit der Lösung, welcher eine solche Hitze erzeugt, dass das zu bearbeitende Stück in wenigen Augenblicken zur Weissglut erhitzt wird.

Die Erhitzung kann auf das Ende des zu bearbeitenden Stabes oder Metallstückes beschränkt werden, man kann sie aber auch über eine Länge

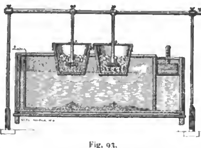


Fig. 93.
Apparat zum elektrischen Schmelzen von Erzen.

von einigen Zoll erstrecken; dabei kann das Arbeitsstück fortwährend beobachtet werden und bei einiger geringer Aufmerksamkeit ist ein Schmelzen desselben unmöglich. Eine Oxydation findet dabei nicht statt und das Arbeitsstück wird rein erhalten. Der Apparat ist jeden Augenblick zum Gebrauche bereit und verursacht, wenn er ausser Thätigkeit gesetzt wird, durchaus keine Verluste; ausserdem vermindert er die Feuersgefahr und ist zudem noch sehr bequem zu handhaben.

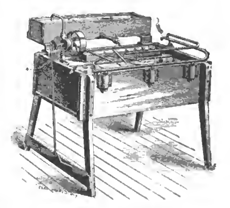


Fig. 94. Elektrische Schmiede.

Der elektrische Ofen, wie er von der **Burton Electric Smelting Company** in Boston fabriziert wird, wird in verschiedenen Ausführungen konstruiert, von denen die eine einen Prozess ähnlich dem elektrischen Schweissverfahren zur Anwendung bringt. Im Innern eines Troges, der eine besondere Lösung enthält, hängen Gefässe oder Schmelztiegel mit durchlöchertem Boden, welche das zu schmelzende Erz aufnehmen (Fig. 93). Die Lösung unter diesen Tiegeln ist mit dem einen Pol des Stromes verbunden; bewegliche Metallelektroden, die mit dem andern Pol in Verbindung stehen, können mit dem in den Tiegeln befindlichen Erz in Kontakt gebracht werden. Wenn mittels eines Kolbens oder in anderer Weise die Oberfläche der Lösung so hoch gehoben wird, dass sie den Schmelztiegel berührt, so wird der Strom geschlossen und der Widerstand, den der Strom zu überwinden hat, indem er seinen Weg durch das Erz nehmen muss, erzeugt dann die Wärme. Da nun das Volumen des Erzes kleiner wird und die metallischen Produkte durch die Bodenöffnungen entweichen, treten Aenderungen im Widerstand und daher auch in der Stromstärke auf; diese können auf verschiedene Weise reguliert werden. Für Versuchszwecke und wenn nur verhältnismässig geringe Mengen zu behandeln sind, kann der Gleichstrom mit Erfolg verwendet werden, im Grossen für industrielle Zwecke ist

der Wechselstrom vorzuziehen; derselbe wird bei der gewöhnlichen Spannung erzeugt und dann auf eine Spannung von nur wenigen Volt herabtransformiert.

Es werden ausser dieser noch mehrere andere Formen von elektrischen Schmelz- oder Reduktionsöfen hergestellt. So besteht eine aus einem nicht leitenden Gefäss, welches das zu raffinierende Metall aufnimmt. In dieses Gefäss treten leitende Elektroden ein, deren Entfernung verstellbar ist. Ausserdem sind Vorkehrungen getroffen, welche die sich entwickelnden Gase und Dämpfe in ein Gefäss leiten und auf diese Weise können alle möglichen Bestandteile gewonnen werden.

Die Stromregulierung ist von grosser Wichtigkeit. Sie geschieht am besten durch einen Rheostat mit zahlreichen Kontakten, die in den Feldstrom des Nebenschlusserregers der Wechselstrommaschine eingeschaltet sind.

Die Spezialkonstruktion des Transformators mit zwei massiven Ringen als Sekundärwindungen giebt ausgezeichnete Resultate. Die Menge des Erzes, welche gewöhnlich auf einmal in solch einem Tiegel geschmolzen werden kann, ist verschieden je nach der Natur und Beschaffenheit der Erze, aber sie kann bis zu 150—250 kg genommen werden. Das Erz wird in kleine Stücke von der Grösse einer Kastanie zerschlagen und wenn es wünschenswert erscheint, können mehrere Schmelztiegel von demselben elektrischen Apparat bethätigt werden und zwar entweder gesondert, hintereinander oder zusammen.

Die letzte und für einige Erze geeignetste Form ist die, bei welcher sich die Elektroden auf der Aussenseite und auf dem Boden befinden; das Hauptprinzip ist natürlich bei allen Modifikationen dasselbe. Oft ist eine Saugpumpe angegeben, welche die Ableitung schwefliger und anderer Dämpfe erleichtern soll, ebenso eine Luftkompressionspumpe, welche, wenn es erforderlich ist, Luft oder Gas von oben her einpumpt.

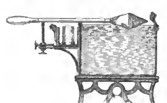


Fig. 95. Elektrischer Lötkolben.

Einer der Vorteile dieses Schmelzofens besteht darin, dass aus Erzen, welche verschiedene Metalle enthalten, diejenigen mit niedrigerem Schmelzpunkte bei der dazu erforderlichen Temperatur schnell abgeschieden werden können und zwar aus dem Grunde, weil sich die Stromstärke und damit auch die erzeugte Wärme leicht regulieren lässt, was bei dem gewöhnlichen Reduktionsprozess mit Verbrennung nicht möglich ist. Nach **Burtons** Erzschmelzmethode mit Elektrizität in einem der soeben beschriebenen Oefen, kann eine regulierbare Hitze durch die ganze Masse hindurch erzielt werden, ohne Blasebalg oder sonstige Luftzufuhr, und ohne dass dem zu schmelzenden Erze fremde Gase oder gar störende Unreinigkeiten zugeführt werden. Der Apparat ist praktisch, vollkommen sparsam und schnell in seiner Wirkung und kann leicht bedient werden.

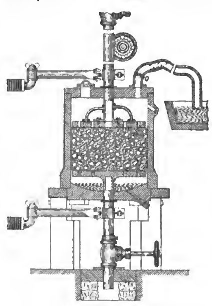


Fig. 96. Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Blei- und Silbererzen.

REFERATE.

Verfahren zur Darstellung von Perchloraten durch Elektrolyse. L'Industrie Electrochimique. (II. 8.)

Nach F. Winteler werden die Alkali- resp. Erdalkali-Chlorate bei entsprechender Behandlung durch Elektrolyse in Perchlorate umgewandelt. Erniedrigung der Temperatur und saure Reaktion der Anodenflüssigkeit, starke Konzentration des Elektrolyten und eine Stromdichte von 4 bis 12 Ampères auf den qm wirken günstig auf den elektrolytischen Prozess ein. Man elektrolysiert zu diesem Zwecke eine gesättigte Lösung von chlorsaurem

Kali bei einer Temperatur von 10° C. Dieses wird zu 73 pCt., chlorsaures Natron zu 95 pCt. zu Perchlorat oxydiert. Die Elektroden werden aus Platin oder Peroxyden hergestellt. Bei konzentrierten Losungen entwickelt sich an der Anode in reichlicher Menge Ozon. Bei Verwendung von Retortenkohle als Elektrodenmaterial, wird diese schnell zerstort, und es findet keine Umwandlung in Perchlorat statt. Für die Ueberführung der Salzsäure in Ueberchlorsäure sind die Bedingungen dieselben, vorausgesetzt, dass die Temperatur stark genug abgekühlt wird, um die Entwickelung von Chlor zu verhindern.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlösungen. E. Legrand. Comptes rendus. CXXVI. 1025.

Verfasser führte seine Bestimmungen nach der Methode von Kohlrausch aus.

Er erhielt folgende Zahlen:

Konzentration		Leitfähigkeit beobachtete	Leitfähigkeit molekulare
1/16 normal	250	0,00716	0,1145 . 10^3
	350	0,00869	0,1390
	450	0,00992	0,1587
1/32 normal	250	0,00370	0,1184
	350	0.00443	0,1417
	450	0,00501	0,1603
1/64 normal	250	0,00189	0,1209
	350	0,00229	0,1465
	450	0,00260	0,1664
1/128 normal	250	0,00097	0,1241
	350	0,0011	0,1408
	450	0,0012	0,1536
1/256 normal	250	0,00050	0,1280
	350	0,00060	0,1536
	450	0,00064	0,1638
1/512 normal	250	0,00024	0,1228
	350	0,00030	0,1536
	450	0,00032	0,1638
1/1024 normal	250	0,00012	0,1228
	350	0,00015	0,1536
	450	0,00015	0,1536

Bei stärkerer Verdünnung konnte das Minimum des Telephones nicht mehr wahrgenommen werden.

Z.

Fabrikmässige Darstellung von unterchlorigsaurem Natron mittels des Elektrolyseurs von Tailfer. L'Industrie Electrochimique. (II. 9.)

Der Elektrolyseur von Tailler zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus. Die Anoden bestehen aus Retortengraphit und die Kathoden aus Eisen, sie sind durch ein Diaphragma aus Amiant getrennt. Die Anoden sind an einem oben geschlossenen Gehause befestigt, dessen Seitenwände das Amiant-Diaphragma bilden. Das erstere ist im Zentrum des Elektrolysierbottichs angeordnet, und die Kathoden tauchen in den Elektrolyt ein. Das sich entwickelnde Chlor gelangt am oberen Teil des Gehäuses an die Anoden und von dort in ein Vorgelege, wo es durch Natronlauge gebunden wird. Mit Hilfe einer Rührvorrichtung bleibt die Losung gleichmässig, wodurch die Absorption des Chlor erleichtert wird. Verfügt man über eine hydraulische Kraft von 20 PS, so kann man in der Stunde 40 l Hypochlorit zu 15° (nach der in Frankreich gebräuchlichen chlorometrischen Methode) bei Aufstellung einer Dynamomaschine mit einer Leistung von 10000 Watt herstellen. Bei einem 20stündigen Betriebe produziert man täglich 800 l, entsprechend 400 kg Hypochlorit zu 30°, welches 15 bis 18 Frcs. pro 100 kg kostet, insgesamt also 60 bis 72 Frcs. pro Tag ausmacht. Die Herstellungskosten belaufen sich auf 22 Frcs., sodass noch 40 bis 50 Frcs. verbleiben. Die Ausgaben für die Installation würden demnach bei elektrischem Betriebe in 1½ Jahren, bei Dampfbetrieb in ca. 2 Jahren gedeckt sein.

Darstellung von Calciumcarbid durch Entkohlen von Gusseisen. L'Industrie Electrochimique. (9. II. 9.)

Nach Gin und Leleux besteht ein neues Verfahren zur Gewinnung von Calciumcarbid darin, dass man in einem gewohnlichen Schmelzofen Gusseisen mit Koks zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse in den elektrischen Schmelzofen bringt. Hier fügt man eine bestimmte Menge Kalk hinzu und lässt den elektrischen Strom hindurchgehen. Das Eisen bildet die Kathode, während ein Bündel Retortenkohle als Anode dient. Schwefel und Phosphor verflüchtigen sich, und das Silicium wandert als Siliciumkohlenstoff in die Schlacke. Schliesslich öffnet man das Stichloch des Schmelzofens und sammelt die geschmolzene Masse in Gussformen. Nach dem Erkalten trennt man die aus Calciumcarbid bestehende Schlacke vom Eisen.

Ueber elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht, nach Versuchen des Hrn. Knüpffer. Dr. Bredig. (Ztschr. f. Elch. IV. 23, 544—546.)

Im Jahre 1886 hat van't Hoff eine numerische Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft einer Reaktion und ihrer chemischen Gleichgewichtskonstante aufgestellt, welche für die moderne Theorie des elektrolytischen Gleichgewichts von grosser Wichtigkeit ist; versteht man unter E, F, w, k, c_e, c_v, n und m, R. und T. resp. die elektromotorische Kraft der Reaktion, die sogenannte Faraday'sche Konstante (pro 1 Gramm Aequivalent), die Wertigkeit der Reaktion, die Geschwindigkeitskonstante der letzteren, die angewandten Konzentrationen der bei der Reaktion entstehenden (c_e), resp. verschwindenden (c_v) Stoffe, die Anzahl Gr.-Mol. des zugehorigen Stoffes, welche bei Durchgang des Elektrizitatsquantums Fw entstehen (n), resp. verschwinden (m), schliesslich die Gaskonstante und die absolute Temperatur, so hat diese Beziehung die Form:

$$E.\ F.\ w = R\ T \left[\lg k - G \frac{c_e^n\ c_e^{n'} \ldots}{c_v^m\ c_v^{m'} \ldots} \right]$$

Diese Beziehung gilt nur für Gase und verdünnte Losungen. Der Vortragende führt nun die experimentellen Beweise für die Richtigkeit dieser Formel an, welche sich aus den Arbeiten von Nernst, Peters Ostwald, Goodwin

ergeben, und berichtet, wie es Herrn Knüpffer, auf seine Veranlassung, gelungen ist, die obige Formel für den Fall der reversivblen doppelten chemischen Umsetzung:

$$\text{Tl Cl}_{\text{fest}} + \text{KSCN}_{\text{Losung}} \rightleftarrows \text{Tl SCN}_{\text{fest}} + \text{K Cl}_{\text{Losung.}}$$

zu prüfen. Ferner hatte Herr Knüpffer die EMK von umkehrbaren Ketten nach dem Schema:

Tl	Tl Cl	KCl	KSCN	TCSCN	Tl
amalg.	fest	Losung	Los.	fest	amalg.

bestimmt und zwischen den analytisch-chemisch gefundenen und elektromotorisch (nach der obigen Formel) berechneten Werten der Gleichgewichtskonstanten k eine sehr befriedigende Uebereinstimmung gefunden. Aus seinen Versuchen ergiebt sich die Polwechseltemperatur in ziemlich guter Uebereinstimmung mit den aus direkten Versuchen gefundenen Werten. Schliesslich hatte Herr Knüpffer die Wärmetonung q seiner Reaktion gemessen und daraus nach der van't Hoff'schen Formel:

$$G \frac{k_2}{k} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

das Verhältnis der k bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, um diese Zahlen dann mit den aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen EMK gefundenen Werten zu vergleichen, und beide Zahlenreihen schliesslich mit den direkt chemisch-analytisch bestimmten zu konfrontieren. Das Ergebniss dieses Vergleichs war ebenfalls ein durchaus befriedigendes.

Dr. L. S.

Neue Grundlagen für die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten. F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst. (Wied. Ann., B. 64, Heft 3. 1898. 417—455.)

Nach einer kurzen historischen Einleitung führen die Verfasser die durch folgende Definition festgesetzte Einheit des Leitvermogens: Das Leitvermogen 1 soll der Korper haben, wovon 1 cm³ den Widerstand 1 Ohm besitzt, — und heben hervor, dass z. B. die bestleitenden Losungen einbasischer starker Säuren bei 38—40° diese Einheit des Leitvermogens K. darstellen. Im 2. Paragraphen machen sie einige Bemerkungen über das Mass der zu erzielenden Genauigkeit, im § 3 wählen sie als Normalflüssigkeiten fur bessere Leiter Losungen von Schwefelsäure (K = 0,7 cirka) und Magnesiumsulfat (K = 0,5) und als noch bequemere Normalflüssigkeit die zwischen den beiden letzteren liegende Chlornatriumlosung. In den §§ 4 und 5 finden wir allgemeine Bemerkungen über die Widerstandsmessung und Angaben über die Widerstandscapicitat der benutzten Normalrohren, worauf eine lange Reihe von Ergebnissen der Messungen der Leitvermogen zahlreicher Elektrolyte, mit Berücksichtigung der Temperaturcoëfficienten und namentlich zwei grossere Tabellen folgen, welche die Werte des Leitvermogens für K_2SO_4, $MgSO_4$, NaCl, KCl in Normallosungen und KCl ausserdem noch in $^1/_{10}$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-Normallosungen, Alles von 0° bis +36°, Grad für Grad, enthalten. Zuletzt werden die alteren Bestimmungen von Kohlrausch und Grotrian, und von Kohlrausch (1874—1879) besprochen, geprüft und mit neueren verglichen und wird ausserdem eine ganze Reihe anderer Arbeiten »betr. das Leitvermogen von Salzlosungen kurz angeführt. — Dr. L. S.

Galvanische Metallniederschläge auf Holz und ähnliche Materialien. C. F. Burgess (El. World, XXXII. 113).

Um die bisherigen ziemlich hohen Kosten zu verringern und das Verfahren selbst zu vereinfachen, hat Verfasser folgendes neues Verfahren ausgearbeitet: Das Holz wird in eine Lösung von Kupfersulfat getaucht, getrocknet und dann der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gasform oder in wässeriger Lösung ausgesetzt; seine Oberfläche bedeckt sich auf die Weise mit einem Niederschlag von Schwefelkupfer. Man wickelt dann einen sehr dünnen Kupferdraht um den Gegenstand, so dass kein Teil desselben einen grössern Abstand als etwa 1 cm von ihm hat, und bringt ihn als Kathode in ein Bad aus Chlornatriumlösung. Der durch Elektrolyse an der Kathode frei werdende Wasserstoff reduziert nach 10 Minuten das Schwefelkupfer unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Das reduzierte Metall hat eine schwarze Farbe, leitet aber gut. So vorbereitet wird der metallisierte Gegenstand in ein anderes Bad gebracht, um in bekannter Weise verkupfert, vernickelt etc. zu werden.

Elektrischer Widerstand beim Kontakt verschiedener Metalle. Ed. Branley. (Comptes rendus LXXVI. 380.)

In den »Comptes rendus« macht Ed. Branly von der Thatsache Mitteilung, dass die Kontaktstellen zwischen gewissen Metallen einen beträchtlichen elektrischen Widerstand aufweisen. Zur Untersuchung dieser Erscheinung hatte er eine Anzahl ganz eben geschliffener Metallplatten aufeinander gepresst und sie in den Zweig einer Wheatston'schen Brücke eingeschaltet. Es zeigte sich dann, dass bei der Berührung von Zink- und Kupferplatten nur ein ganz geringer Widerstand auftritt, während bei anderen Metallen, wie Blei und Eisen, Blei und Aluminium, Zinn und Eisen, Wismuth und Eisen etc. im Augenblick der Zusammenstellung ebenfalls nur ein geringer Widerstand vorhanden ist, der aber im Verlauf weniger Stunden erheblich anwächst. In einem Falle stieg der Widerstand innerhalb fünf Stunden von 0,4 auf 3 Ohm. Durch testeres Zusammenpressen der Platten wird der Widerstand geringer, jedoch ist seine Zunahme mit der Zeit noch immer deutlich wahrnehmbar.

Ueber den Einfluss der Elektrizität auf die Klärung trüber Medien handelt eine vorläufige Mitteilung von Spring.

Derselbe beobachtete, wie die »Chem. Ztg.« mitteilt, dass reines Wasser, welches durch suspendierte, sehr fein verteilte, zu den Nichtelektrolyten gehörende Stoffe getrübt ist, sich klärt, wenn es der Einwirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt wird, ebenso wie dies durch Zusatz eines Salzes oder einer Säure (also eines Elektrolyten), sowie durch Erwärmen bewirkt werden kann. Der verwendete Strom kann ganz schwach sein, sofern er nur genügend hohe Spannung besitzt. — Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Spring an, dass die in einer trühen Flüssigkeit suspendierten Teilchen sich in einem gewissen elektri-

schen Zustande — vielleicht in einem zwischen dem neutralen und dem ionisierten liegenden — befinden, welcher das Zusammenballen und damit die Sedimentierung hindert. Wird nun ein Strom zugeleitet, oder wird das Wasser durch Zusatz eines Elektrolyten besser leitend gemacht, oder werden in der Flüssigkeit durch Wärmezufuhr von aussen Konvektionsströme erzeugt, so wird der obige Zustand gestört; es tritt Entladung ein, die Partikelchen ballen sich zusammen und sinken zu Boden. Der eigentümliche elektrische Zustand der Suspensionen hat nach Sprag's Ansicht seine Ursache vielleicht in einer durch die hochgradige Zerkleinerung hervorgerufenen Aufhebung der Adhäsion.

Die Akkumulatoren Fulmen, System D. Tommasi, auf der Ausstellung der Automobilen in Paris.

Die Akkumulatoren Fulmen, deren Trefflichkeit schon seit lange bekannt ist, sind bei Gelegenheit des Wettbewerbs der Fiaker in Paris neuerdings vorteilhaft hervorgetreten. Die verschiedenen Systeme elektrischer Wagen, welche an dem Wettbewerb teilgenommen haben, waren alle mit Fulmen-Akkumulatoren ausgerüstet. Dank ihrer Leichtigkeit und hohen Energie sind diese Akkumulatoren besonders gut zum Betrieb von Automobilen bei täglichem Laufe von 50—60 km ohne Neuladung geeignet. Bekanntermassen ist der delikateste Punkt bei einem elektischen Wagen der Akkumulator; nun hat E. Hospitalier erklärt, der gegenwärtige Wettbewerb sei ein Triumph für den Akkumulator, System Tommasi, gewesen. Die Elementen-Type, welche speziell für elektrischen Wagenbetrieb konstruiert worden, wiegt mit der Flüssigkeit 7,5 kg. Bei normalem Betrieb giebt sie 40 nutzbare Watt aus und verfügt über eine disponible Energie von 200 Wattstunden. Als normalen Betrieb kann man eine Stromstärke von 21 Ampère annehmen, welche einer kontinuierlichen Entladung in 5 Stunden entspricht, d. h. eine Stromdichte von 1 Ampère auf den Quadratdesimeter der positiven Elektrode; der Akkumulator kann aber auf Grund seiner Kapazität bis 30 Ampère bei kontinuierlicher Entladung abgeben und bis 100 Ampère bei unterbrochener Entladung. Bei normaler Entladung in 5 Stunden ist die nützliche Potentialdifferenz im Mittel für ein Element 1,9 Volt und die Kapazität beträgt 105 Ampèrestunden. Die spezifischen Konstanten des Elementes, wie sie von Hospitalier bestimmt worden, sind, auf das Gesamtgewicht bezogen, die folgenden:

Spezifische Ausgabe in Ampère per kg . . .	2
Spezifische Arbeitsfähigkeit in Watts per kg .	5,3
Spezifische Kapazität in Ampèrestunden per kg	146
Spezifische Nutzbarkeit in Wattstunden . . .	26
Gewicht in kg per Kilowatt	190
Gewicht in kg per Kilowattstunde	37,5

Bei einem Betrieb von 5 Watt per kg verfügt also der Akkumulator Fulmen über mehr als 25 Wattstunden per kg. Hospitalier erklärt, dass dies die höchste Leistung sei, die man von den gegenwärtig bestehenden Akkumulatoren erwarten könne. Das Gewicht der in jedem Wagen eingestellten Akkumulatoren betrug zwischen 350 und 550 kg: es machte stets ungefähr $^1/_3$ bis $^1/_4$ des Gesamt-Wagengewichtes aus. Trotz dieses relativ kleinen Verhältnisses, war die eingeschlossene Energie genügend, um die Wagen Strecken von 90, 100 und 105 km durchlaufen zu machen, wie man am letzten Tage des Wettbewerbs hat feststellen können, wo doch in der Strecke die Steigungen von Sacré-Coeur und Mont-Souris einbegriffen waren. Wir geben nun noch einige Zahlen:

Gewicht des Wagens samt 5 Fahrgästen .	1300 kg
Gewicht der Akkumulatoren	450 „
Geschwindigkeit in der Stunde auf horizontaler Strecke	20 km
Geschwindigkeit in der Stunde auf den Steigungen von 12 %	6 „

Wir fügen hinzu, dass die Kosten für jeden elektrischen Wagen, einbegriffen die Unterhaltung und die Instandsetzung der Batterie, 6 Frcs. pro Tag nicht überschritten hat. Kurz, der Akkumulator Fulmen, System D. Tommasi, hat bei dem Wettbewerb gezeigt, dass es möglich ist, elektrische Wagen zu billigen Preisen zu treiben.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Ofen mit feststehenden Elektroden und beweglicher, zur Aufnahme des Erzeugnisses bestimmter Ofensohle. — William Smith Horry in Sault Sainte Marie, V. St. A. — D. R. P. 98974.

Die bewegliche, zur Aufnahme des Erzeugnisses (Calciumcarbid) dienende Ofensohle besteht aus einer drehbaren, mit abnehmbaren Platten versehenen Trommel.

Träger für die wirksame Masse elektrischer Sammler. — George Washington Harris und Richard Josiah Holland in New-York. D. R. P. 99006.

Die Trägerplatte ist mit parallelen Rippen versehen, von denen die auf der einen Seite sich mit denen der andern Seite kreuzen. Alle diejenigen Teile der Platte, welche nicht zu den Rippen selbst gehören, sind entfernt, so dass ein fester Zusammenhang der zwischen den Rippen liegenden wirksamen Masse besteht. Ferner besitzt die Platte keinen Rahmen, wodurch ein Werfen der Platte verhindert wird.

Flüssigkeitskondensator. — Charles Pollak in Frankfurt a. M. D. R. P. 99101. (II. Zusatz zum Patente Nr. 92564 u. I. Zusatz Nr. 93614.)

Die elektrolytische Zelle mit Aluminiumelektroden enthält hier alkalische Lösungen mit Zusatz von Chromsalzen oder auch Seifenlösungen. Bei solchen Elektrolyten haben geringe Verunreinigungen des Aluminiums keinen störenden Einfluss auf die Bildung der Isolierschicht an den Metallplatten.

Verfahren zur direkten elektrolytischen Darstellung unlöslicher oder schwer löslicher Salze. — Elektrochemische Industrie-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Köln a. Rh. D. R. P. 99121. (Zusatz zum Patente Nr. 91707.)

Das Verfahren nach Patent Nr. 91707 soll in der Weise ausgeführt werden, dass in als Elektrolyte dienenden Lösungen je zweier Salze diese derart gemischt sind, dass der Elektrolyt das eine, — das Lösungssalz — in Menge der grössten Leitfähigkeit dieses Salzes und das andere, — das Fällungssalz — in Menge des elektrochemischen Aequivalentes der angewendeten

Stromdichte in dissociiertem Zustand enthält. Die Darstellung von Bleiweiss erfolgt beispielsweise unter folgenden Umständen. 10 Liter einer Lösung von 7% Natriumchlorat und 0,011% Natriumcarbonat. 10 Anoden und 11 Kathoden von 20 × 30 cm Oberfläche mit 1,5 cm Abstand. Dann ist bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère pr. qdm Anode die Spannung ca. 1,25 bis 1,3 Volt bei 15 bis 17°. Zur Regenerierung des Carbonats wird Kohlensäure eingeblasen.

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. — Otto Siedentopf in Berlin. D. R. P. 99125.

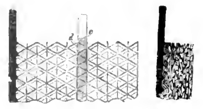


Fig. 97. Fig. 98.

Ein weite Oeffnungen beliebiger Form aufweisendes Gitter mit dünnen Gitterstäben wird zu einem engmaschigen Netz zusammengepresst, zum Zweeke, bei Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche und Verringerung des Gewichts der Elektrode ein späteres Werfen der Platte beim Laden oder Entladen zu verhindern. Um ein Zerreissen der Gitterstäbe beim Pressen zu verhindern, kann ein Schieber *e* mit seinen den Oeffnungen entsprechend gestalteten Nasen *d* in eine Reihe von Gitteröffnungen eingeschoben werden.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Phosphormetallen — Louis Dill in Frankfort a. M. D. R. P. 99128.

In ein Bad, welches Phosphorsäure bezw. konzentrierte Lösungen saurer phosphorsaurer Salze enthält, wird eine Kohlenelektrode, sowie eine kleinere aus dem zu legierenden Metall bestehende Elektrode eingehängt. Beim Durchgang des elektrischen Stromes scheidet sich Phosphor ab und verbindet sich mit der sich erhitzenden Metallelektrode zu einer Phosphorlegierung, die abschmilzt.

Thermoelektrische Batterie und Verfahren zur Herstellung ihrer ringförmigen Elemente — E. Angrick in Berlin. D. R. P. 99149.

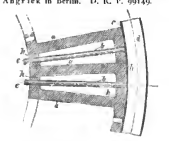


Fig. 99.

Die äusseren kalten Berührungsstellen der aus Eisen *a* und Kupfer *b* bestehenden Elemente umschliessen behufs besserer Kühlung die Wasserrohre *d*, welche zu einander parallel geschaltet sind. Die Kupferelektroden *b* können behufs Aufnahme einer grösseren Wärmemenge nach dem Heizraum hin verlängert sein.

Die Herstellung der Einzelringe erfolgt in der Weise, dass ein voller Ring mit entsprechenden Kernmarken eingeformt wird, die die Kupferelektroden enthaltenden Kerne darauf eingesetzt werden und die so vorbereitete Form mit heissem Gusseisen gefüllt wird. Das Gussstück wird sodann nach Entfernen der Form und Ausstecben der Nut für das Kühlrohr durch Einschneiden an geeigneten Stellen *h* in einzelne, durch die Schnitte von einander getrennte Elemente zerlegt.

Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Essigsäure. — Heinrich Plater-Syberg in Paris. D. R. P. 99225.



Fig. 100

Die Lösung eines Acetats wird in getrennten Räumen unter Anwendung von Eisenelektroden elektrolysiert. Das im Anodenraum erhaltene essigsaure Eisenoxydul lässt man durch Einwirkung von Luft in essigsaures Eisenoxyd übergehen, das man mit essigsaurem Kali versetzt. Beim Erwärmen fällt Eisenhydroxyd unter Bildung von Kaliumbiacetat aus. Erhitzt man letzteres, so spaltet es sich in freie Essigsäure und Kaliumacetat, das in den Prozess zurückkehrt.

Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder Metalllegierungen und Carbiden mit Hilfe des durch Patent Nr. 94405 geschützten Verfahrens — H. Aschermann in Kassel. D. R. P. 99342. (Zusatz zum Patente Nr. 93744.)

Das aus einem Metallsulfid und Metalloxyd bestehende Reaktionsgemisch erhält einen Kohlezusatz, wodurch bei der Einwirkung des elektrischen Stromes einerseits ein Metall, andererseits das Carbid desjenigen der beiden Metalle gewonnen wird, welches die grössere Affinität zu Kohlenstoff hat.

Messvorrichtung zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Stromsammlern. — Robert Hopfelt in Berlin. D. R. P. 99359. (Zusatz zum Patente Nr. 88649.)

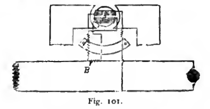


Fig. 101.

Der Abzweigwiderstand für die Stromspule des Galvanometers wird hier ganz oder teilweise durch eine Hilfsbatterie *B* ersetzt, um die Anwendung empfindlicherer Messgeräte zu ermöglichen.

Elektrischer Sammler. W. Kranzhaar in Neumühl, Rheinland. D. R. P. 99543.

Wellenförmig oder ähnlich gestaltete Isolations

platten *c* werden zwischen die mit Füllmassefeldern *d* ausgestatteten Elektrodenplatten derart gelegt, dass die

Fig. 102.

an letzteren anliegenden, gewölbt oder eckig geformten Teile der Isolationsplatten *c* die Füllmassenfelder *d* verschliessen. Hierbei greifen die Wölbungen in entsprechende Ausbuchtungen der Füllmasse ein.

Durch Gase regenerierbare Sammlerelektrode. — W. A. Th. Müller in Brandenburg a. H. und Joh. Friedr. Wallmann in Berlin. — D. R. P. 99544.



Fig. 103.

Der mit wirksamer Masse *e* versehene Masseträger besitzt einen Hohlraum *h*, von welchem Abzweigkanäle *a* zur wirksamen Masse führen. Der Hohlraum des Masseträgers ist mit einer Rohrleitung verbunden, mittels welcher beim Antriebe die zur fortwährenden Auffrischung der wirksamen Masse erforderlichen Gase dieser zugeführt werden.

Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. — E. Marckwald in Berlin. D. R. P. 99572.

Reine stark verdünnte Butter- oder Milchsäure wird mit überschüssigem Bleioxyd unter Ausschluss anderer Zusätze angerührt und so eine aus reinem basischen Bleisalz bestehende wirksame Masse erhalten. Letztere wird sofort auf die Masseträger aufgetragen, wo sie in kürzester Frist zu einem steinharten Kuchen erstarrt.

Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat. — Karl König in Berlin. D. R. P. 99573. (III. Zusatz zum Patente Nr. 88613.)

Der beim Element des Hauptpatents vorhandene innere Zinkcylinder kommt in Fortfall, um das bei ersterem zeitweise erforderliche Umlegen des Elements zu beseitigen.

Verfahren zur Herstellung einer homogenen aktiven Masse für Stromsammlerplatten. — Alexandre Darracq in Paris. D. R. P. 99685.

Die aus Bleioxyd, einem Erdalkalisalfat und Ammoniak hergestellte Paste lässt man durch Eintrocknen erhärten. Die harte Masse wird dann zu Pulver zerkleinert und letzteres in den Träger eingepresst. Durch Einstellen der so erhaltenen Elektrode in eine schwache Schwefelsäuremischung backt die wirksame Masse zusammen und erhärtet nach einigen Stunden.

ALLGEMEINES.

Säureundichte Akkumulatoren als Brandursache. Auf dem Grundstücke der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Cie. in Nürnberg kam im vergangenen Jahre Feuer zum Ausbruch, als dessen Ursache vermuthet wurde, dass eine Akkumulatorenbatterie nicht säuredicht war und infolgedessen ein starker Erdschluss entstand. Es wurden daraufhin Versuche angestellt, ob auf diese Weise ein Feuer entstehen könnte. Man nahm ein mit Säure angefeuchtetes Brett, über welches man einen Strom fliessen liess; bei einer Spannung von 40 Volt entwickelten sich schon nach ganz kurzer Zeit Säuredämpfe, und das Holz wurde so heiss, dass es Harz ausschwitzte und sehr stark verkohlte; legte man etwas Putzwolle darauf, so entstand ein starker weisser Rauch. Bei einem zweiten Versuche wurde ein Holz genommen, das schon längere Zeit zu dem Gestell einer Akkumulatorenbatterie gehört hatte und infolgedessen durch und durch mit Säure getränkt war. Bei einer Spannung von 110 Volt verkohlte das Brett unter Funkensprühen, und aufgelegte, mit Säure getränkte Putzwolle geriet einige Male in hellen Brand. Es scheint durch diese Versuche der Nachweis geliefert zu sein, dass auch Akkumulatoren gelegentlich Brände verursachen können, besonders wenn sich leicht brennbare Stoffe in der Nähe befinden.

Isoliermaterial aus Fischöl. Die Industrie zur Nutzbarmachung der Fischabfälle, um das Oel zu gewinnen, hat ihren Ursprung, wie E. Andréoli im »L'Electricien« XVI S. 287 mitteilt, in Frankreich genommen, doch hat sie dort niemals prosperiert. In England verwertet man die Fischabfälle und fabriziert nicht allein Oel, sondern auch Fischguano, und aus dem verdickten Oel Isoliermaterialien, welche fast nichts kosten und einen sehr beträchtlichen kommerziellen Wert besitzen. Man kann hieraus Bestandteile jeglicher Art für Dynamomaschinen, Transformatoren, Schalttafeln etc. herstellen, welche einer Spannung von 70 000 Volt Widerstand leisten. Man hat Riemenscheiben, Waggonräder, Sattelkissen und Kunstgegenstände von grosser Haltbarkeit fabriziert. Diese aus Fiber hergestellten Gegenstände, welche mit verdicktem Fischöl getränkt und wie ähnliche isolierende Materialien behandelt werden, sollen besser als Vulkanfiber sein und Hartgummi ersetzen können. Die Herstellungskosten einer Tonne dieses Materials betragen etwa 480 Mk. and der Verkaufspreis etwa 2800 Mk. Mehrere Monate lang hat Andréoli Fischöl ozonisiert, welches hierdurch viel an Farbe, Klarheit und Geruch gewann. Durch Ozon wird das Oel schnell verdickt. Es müsste nicht schwierig sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, am mit Benutzung des Oeles Kautschuk nachzuahmen.

Aluminium als Leitungsdraht. In den Vereinigten Staaten ist Aluminium zum ersten Mal zur Fernleitung elektrischer Energie verwendet worden. Der betreffende Draht ist 130 km lang, wiegt 70 t und be-

steht aus einer Legierung von 1,95 pCt. Kupfer, 0,25 pCt. Silicium, 0,30 pCt. Eisen und 97 pCt. Aluminium. Es werden hiermit 10000 PS übertragen. Das Ergebnis dieses Versuches wird mit grosser Spannung erwartet.

Ueber Stromabnehmerbürsten. Die Stromabnehmerbürsten für Dynamomaschinen haben im wesentlichen folgenden Anforderungen zu entsprechen: ihre Leistungsfähigkeit soll eine möglichst hohe sein, damit sie dem elektrischen Strom wenig Widerstand bieten, und ihre Reibung auf den Lamellen des Kollektors soll möglichst schwach sein, damit letzterer in gutem Zustande erhalten wird. Offenbar würde eine Stange oder ein Block Kupfer, Messing oder Bronze der ersten Anforderung ganz entsprechen, nicht aber der zweiten. Um in letzterer Hinsicht zu genügen, hat man bisher das Metall für Herstellung der Bürsten aus Lamellen, Draht, Gewebe, Blättchen oder Staub von Metall angefertigt, denn dadurch vermindert man die Reibung und infolgedessen die Abnutzung, welche ein kompaktes Stück Kupfer als Bürste am Kollektor vermöge seiner Zähigkeit und Geschmeidigkeit verursacht. Louis Boudreaux in Paris sucht, wie »Kraft und Licht« mitteilt, durch seine neue Stromabnehmerbürste denselben Zweck auf anderem Wege zu erreichen. Man verändert den molekularen Zustand dieser Metalle, um ihre Zähigkeit und Geschmeidigkeit zu beseitigen, und zwar dadurch, dass man den zur Erzeugung von Stromabnehmerbürsten geeigneten Metallen, insbesondere Kupfer und seinen Legierungen, einen kleinen Zusatz von Wismat, Antimon, Kadmium, Arsen oder ähnlichen Metallen giebt, die einzeln oder auch in Kombination zusammen beigemengt werden können. Das so legierte Metall ist völlig verschieden von den bis jetzt für Dynamobürsten verwendeten Metallen und Legierungen. Die faserige Struktur der Metalle wird durch diese Legierung krystallinisch, und schon eine Zugabe von wenig Hundertstel Teilen Wismat, Antimon, Kadmium oder Arsen genügt, um zähe Metalle, wie Kupfer, sehr spröde zu machen. Versuche haben beispielsweise ergeben, dass man eine solche für vorliegenden Zweck sehr geeignete Legierung erzielt, wenn man dem Kupfer einen Zusatz von zusammen 0,20 pCt. Wismut, 0,30 pCt. Kadmium und 1,50 pCt. Antimon giebt, welche Zusammensetzung der beizumischenden Metalle sich aber quantitativ und sonst beliebig variieren lässt. Dieser Zusatz erhöht sich bis auf das Doppelte, wenn der Kollektor der Dynamomaschine von harter, bronzeähnlicher Kupferlegierung ist, und bis auf das Dreifache, wenn der Kollektor aus Stahl ist. Diese neue Legierung verhält sich auf dem Kollektor anders als Kupfer und seine gewöhnlichen Legierungen. Stromabnehmerbürsten von Kupfer erzeugen auf dem Kollektor eine beträchtliche Wärme infolge ihrer Reibung, während solche von den vorerwähnten neuen Legierungen ohne wesentliche Erhitzung auf dem Kollektor schleifen, gleichsam als ob diese Legierung ein metallisches Konglomerat darstellt, dessen Moleküle sich leicht von den Lamellen des Kollektors abstossen lassen. Die Legierung des Metalles für die neue Stromabnehmerbürste erfolgt auf dem gewöhnlichen Wege des Schmelzens, oder man mischt auch die betreffenden Metalle in entsprechend feiner Pulverisierung und bringt sie durch die nötige Erhitzung und Druck in Form und Konsistenz. Dem durch die erwähnten Legierungen erzeugten Metall giebt man durch Perforieren nach einer oder mehreren Richtungen die erforderliche, der Bürste zu gebende Form. Bleiben hierbei die Perforierungsstellen leer, so verhindern sie bei dem Gebrauch ein starkes Erhitzen des Metalles, während sie, mit einem passenden fettenden Stoff ausgefüllt, wie Graphit, Reisblei u. dergl., auch die Reibung auf dem Kollektor merkbar mildern und vermindern.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Walter, Franz, K. u. K. Hauptmann und Lehrer der chemischen Technologie a. d. K. u. K. technischen Militär-Akademie zu Wien. Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiete der chemischen Technologie, nebst einem Abrisse aus der Eisen- und Metallhüttenkunde. Mit 390 Abbildungen. 1898. Wien und Leipzig. Verlag von Wilhelm Braumüller. Preis Mk. 9,—.

Das vorliegende Werk ist hauptsächlich für die Bedürfnisse der Militärakademie geschrieben, und es sind somit in erster Linie diejenigen Kapitel besonders ausführlich behandelt, welche für die militärische chemische Technologie in Betracht kommen. Nichtsdestoweniger ist die Bearbeitung doch eine umfassende und die Darstellung ist eine so verständnisvolle und klare und zum Teil recht eingehende, dass auch der Studierende der Chemie, sowie der Chemiker selbst das Buch gerne benutzen und lieb gewinnen wird.

Gross, Dr. G. Die mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik). Leichtfasslich behandelt für Ingenieure, Techniker, Industrielle und zum Selbstunterricht, sowie zum Gebrauch an technischen Lehranstalten. Erster Band. Mit 47 Abb. im Text. Jena. Verlag von Hermann Costenoble. Preis Mk. 8.

Wir behalten uns eine ausführliche Besprechung des Werkes bis nach dem Erscheinen des zweiten Bandes vor.

Schoop, Dr. Paul, Handbuch der elektrischen Akkumulatoren. Auf Grundlage der Erfahrung und mit besonderer Berücksichtigung der technischen Herstellung. Stuttgart 1898. Verlag von Ferdinand Enke. Preis Mk. 12,—

Schon seit einer Reihe von Jahren ist der Verfasser vorliegenden Werkes durch seine Arbeiten über die Akkumulatoren rühmlichst bekannt, und seine Veröffentlichungen zählen mit zu den hervorragendsten Erscheinungen der Akkumulatorenlitteratur. Auch das vorliegende Werk zeigt von neuem die reiche Erfahrung, welche alle Publikationen des Verfassers auf seinem Spezialgebiete gesammelt hat. Dasselbe behandelt in ziemlich lückenloser Darstellung die hauptsächlichsten jetzt fabrizierten Akkumulatorensysteme, so dass es einen guten Ueberblick über die Weltlitteratur auf diesem Gebiete giebt. Besonderer Wert ist auf eine ausführliche Darstellung der Prüfung der Rohmaterialien gelegt, da diese es ja sind, von welchen die Güte eines Akkumulators in erster Linie mit abhängt und da viele Fabrikanten gerade diesen Punkt mit zu grosser Nachlässigkeit behandeln. Die Beispiele über vergleichende Darstellung von Akkumulatoren, welche hier ausführlich abgehandelt sind, sind unseren Lesern bereits bekannt und es wäre zu wünschen, dass dieselben sich in weiteren Kreisen einbürgern, um eine genaue Vergleichung verschiedener Systeme zu ermöglichen. Besonders behandelt sind auch die Apparate zur Prüfung

von Akkumulatoren und es sind hier Einrichtungen vorgeschlagen, welche leicht selbst anzufertigen, ebenso genau und billiger sind, wie die teuren Präzisionsinstrumente.

Mit besonderer Freude ist es zu begrüssen, dass die theoretischen Betrachtungen auf ein Mindestmass eingeschränkt und ohne die Hypothese freier Jonen durchgeführt sind, eine Hypothese, von der sich zum Heile der Industrie die wirklich hervorragenden und erfolgreichen Praktiker immer mehr abwenden, da sie mit den Erfahrungen der Praxis nicht in Einklang zu bringen ist.

Möge das vorzügliche Werk bald in keiner Bibliothek eines Elektrochemikers mehr fehlen!

Nernst, Prof. Dr. W. Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Zweite Auflage. Stuttgart 1898. Verlag von Ferdinand Enke. Preis Mk. 16.—.

Das Werk ist aus der Einleitung hervorgegangen, welche der Verfasser vor einigen Jahren zu O. Dammers »Handbuch der anorganischen Chemie« verfasst hat und es enthält eine sehr ausführliche Darstellung des grossen Gebietes der theoretischen Chemie. Nach einer Einleitung in einige Grundprinzipien der heutigen Naturforschung behandelt das erste Buch die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe. Im zweiten finden die Begriffe Atom und Molekül ihre ausführliche Darstellung, während das dritte von der Umwandlung der Materie (Verwandtschaftslehre I) und das vierte von den Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II) handelt. Das letztere wird für unsere engeren Fachgenossen das interessanteste sein, behandelt es doch die wichtigen Gebiete der Thermochemie und Elektrochemie, allerdings von dem hinreichend bekannten Standpunkte des Herrn Verfassers aus. Das Werk wird sowohl dem Schüler, wie dem Fortgeschrittenen ein wertvoller Führer beim Studium des grossen Gebietes der theoretischen Chemie sein.

Sämtliche Patentgesetze des In- und Auslandes in ihren wichtigsten Bestimmungen. Für den praktischen Gebrauch zusammengestellt. Redigiert von Hugo Patnky und Wilhelm Patnky. Dresden. 1899. Verlag von Gerhard Kühtmann.

Chemiker-Kalender 1899. Ein Hülfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner u. s. w. Von Rudolf Biedermann. Zwanzigster Jahrgang. Mit einer Beilage. Berlin 1899. Verlag von Julius Springer. Preis M. 4.

Herz, Dr. W. Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. III. Bd. 7. und 8. Heft.) Stuttgart 1898. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 2.

Erlenmeyer, Dr. Emil. Bemerkungen über Examina und Ausbildung der technischen Chemiker. Heidelberg. Verlag von G. Koester. 1898. Preis M. 0,60.

Exposition Internationale d'Electricité, Exposition de l'Industrie de la Soie. Règlement et Programmes. — Côme. Imprimerie Coopérative 1898.

GESCHÄFTLICHES.

Bisher wurden die **isolierenden Materialien an Kabeln, Ankern, Spulen** etc. wie Jute, Papier, Baumwolle, Seide etc. meistens in erwärmten Kammern getrocknet. Die Erwärmung der Kammern geschah vermittelst Oefen, heisser Luftzuführung oder vermittelst Dampfheizung. In jedem Fall geschah die Trocknung unter atmosphärischem Druck und hatte man besonders in den Wintermonaten mit dem grossen Prozentsatz von Feuchtigkeit, welcher zu dieser Zeit in der Luft enthalten ist, zu rechnen. Die Trockenzeit wurde dadurch eine sehr langwierige und die Trocknung manchmal fast eine kaum auszuführende und dabei stets ungewisse.

Ein weiterer Nachteil des Trocknens in der Atmosphäre liegt darin, dass naturgemäss zuerst die äusseren Isolierschichten trocknen, welche dadurch dann häufig das Trocknen der inneren noch mehr erschweren resp. verlangsamern.

Diesen und noch andern nicht besonders erwähnten Uebelständen wird durch die Anwendung der Vakuum-Trockenapparate von Emil Passburg, technisches Bureau, Berlin NW., Brücken-Allee 33, auf's Gründlichste abgeholfen.

Bekanntlich tritt unter einem hohen Vacuum die Verkochung des Wassers bereits bei niedrigerer Temperatur ein; z. B. in einem Vacuum von 720 mm Quecksilbersäule, bei ca. 30 Grad C. und ist es daher nur notwendig, die zu trocknenden Gegenstände auf diese Temperatur zu erwärmen, um eine Verkochung des Wassers, d. h. also eine rapide Trocknung herbeizuführen, während eine Verdunstung, d. h. eine langsamere Trocknung, natürlich bereits vorher eintritt und wie aus den erwähnten Temperaturgraden ersichtlich ist, ist eine Ueberhitzung der Gegenstände ausgeschlossen.

Es wird durch dieses Verfahren daher nicht nur die Trockenzeit verkürzt und eine Ueberhitzung vermieden, denn es ist augenscheinlich viel leichter und weniger zeitraubend einen Körper auf ca. 30 Grad C. als auf eine höhere Temperatur zu erwärmen, sondern es tritt noch ein anderer sehr wichtiger Vorteil ein.

Sobald diese Temperatur erreicht ist, tritt eine augenblickliche und allgemeine Verdampfung des Wassers in allen Teilen der Isolierung ein, es findet also nicht ein Trocknen von aussen nach innen, sondern eher ein Trocknen von innen nach aussen statt, da die Metallteile, welche innerhalb der Isolierung liegen, eine Wärmezuführung dorthin begünstigen.

Um nun den erzeugten Trockengrad der Gegenstände während des Trockenprozesses und ohne das Vakuum im Apparat zu stören, zu ersehen, sind Messinstrumente angebracht, welche sofort mit absoluter Sicherheit erkennen lassen, wann der Trockenprozess zu Ende ist und wird hierdurch jeder Zeitverlust vermieden. Die Apparate werden in den verschiedensten Dimensionen und Formen aus Guss- oder Schmiedeeisen konstruiert.

Während des Trockenprozesses bedürfen sie keiner Wartung.

Auch zum Trocknen von nassen Rohgummifellen, wie sie von den Waschwalzen kommen, haben sich die Vacuumapparate besonders bewährt. Die Trockenzeit ist eine ein- bis zweistündige; ein Apparat, zu dessen Bedienung ein Mann genügt und welcher einen Raum von nur 2,4:2:2,3 Meter einnimmt, trocknet in 24 Stunden ca. 1500 Kilo nasse Gummifelle.

Sächsische Akkumulatorenwerke System Marschner, Aktiengesellschaft zu Dresden. Im Sitzungssaale der Kreditanstalt für Industrie und Handel fand die erste ordentliche

Generalversammlung unter dem Vorsitze des Herrn Bürgermeister a. D. Bankdirektor Klotser aus Dresden statt. Von dem 1000000 Mk. umfassenden Aktienkapital waren durch fünf Aktionäre 855000 Mk. vertreten. Die Versammlung verzichtete auf das Verlesen des gedruckt vorliegenden Berichtes der Direktion und des Aufsichtsrates, genehmigte den Abschluss und erteilte dem Aufsichtsrate Entlastung und dem Vorstande von der Zeit des Eintritts der Herren C. Hartenstein und Ingenieur Dr. E. Andreas in den Vorstand ab. Bezüglich der Entlastung bis zu diesem Zeitpunkte setzte man die Entschliessung aus und behielt sich die Ansprüche an die aus dem Vorstande der Gesellschaft ausgeschiedenen Herren E. Kleinbeckes and C. Marschner vor. Die anwesenden Mitglieder des Aufsichtsrates enthielten sich dabei der Abstimmung. Der Aufsichtsrat schlug hierauf vor, um das mit 400000 Mk. zu Buche stehende Patentkonto und den Verlustsaldo von 105352 Mk. zu beseitigen, das jetzige Aktienkapital von 1000000 Mk. auf 334000 Mk. zu vermindern, so dass jeder Inhaber von 3 alten Aktien à 1000 Mk. eine Neuaktie von 1000 Mk. erhält. Dieser Antrag wurde gegen 20 Stimmen zum Beschluss erhoben. Ferner schlug der Aufsichtsrat vor, das Aktienkapital in der Weise zu vermehren, dass 500 Vorzugsaktien auf den Inhaber zu je 1000 Mk. geschaffen und den bisherigen Aktionären zum Kurse von 102 pCt. angeboten werden. Die nicht bezogenen Vorzugsaktien sind öffentlich zur Zeichnung aufzulegen, wobei je zwei alte Aktien das Bezugsrecht auf eine Vorzugsaktie erhalten. Die Vorzugsaktien haben bei der Liquidation Vorzug vor den Neuaktien und haben Anspruch auf 6 pCt. Vorzugsdividende. Erst dann erhalten die Neaaktien ebenfalls bis zu 6 pCt., während der Rest des Geschäftsgewinnes unter beide Aktienarten je zur Hälfte verteilt wird. Die Vorzugsaktien nehmen vom 1. Januar 1899 ab ihrem vollem Nennwerte nach am Gewinne teil. Dieser Antrag fand aber nicht die erforderliche Dreiviertelmajorität. Man genehmigte alsdann die sich ergebenden Statutenänderungen und erklärte sich mit der Abänderung der Firma in »Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft« einverstanden, da der jetzt fabrizierte Akkumulator nicht mehr dem nach System Marschner hergestellten entspricht, sondern ein verbesserter ist. Von seiten des Aufsichtsrates wurde noch bekannt gegeben, dass die erforderliche Beschaffung von neuem Betriebskapital auf andere Weise gesichert sei. Ferner wurden die Aussichten für die weitere Entwickelung des Geschäftes als günstige bezeichnet.

PATENT-ÜBERSICHT

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. F. 10943. Verfahren zur Regenerierung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünnig, Höchst a. M.

Kl. 21. B. 22722. Vorrichtung zum Laden von Sammlerbatterien mit einem über die zwei Hälften der Batterie verzweigten Wechselstrom; Zus. z. Pat. 94671. — Oskar Behrend, Frankfurt a. M., Unterlindau 67.

Kl. 48. N. 4477. Verfahren zur Vernickelung und Verkupferung von Aluminium; Zus. z. Anm. N. 4409. — Otto Paul Naubardt, Paris; Vertr.: Dagobert Timar; Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 75. S. 11317. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten mit innerhalb von Heizrohren angeordneten Elektroden. — Joachim Sirotkin, Kiselewka, Russl.; Vertr.: Ernst von Niessen u. Cart von Niessen, Berlin, Hindersinstr. 2.

Erteilungen.

Kl. 12. 100876. Verfahren zur Darstellung von Schwefelmetallen auf elektrolytischem Wege. — J. W. Richards u. Ch. W. Roepper, Bethlehem, Penns., V. St. A.; Vertr.: E. Hoffmann, Berlin W., Friedrichstr. 64.

Kl. 12. 100610. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittels des elektrischen Stromes. — Dr. W. Löb, Bonn, Baumschuler Allee 18.

Kl. 12. 100417. Darstellung von α-Mononitronaphtalin auf elektrolytischem Wege. — Dr. H. Tryller, Sondershausen, Güntherstr. 35.

Kl. 21. 102762. Elektroden aus dünnwandigen, einen Kohlenkörper umgebenden Platinrohren. — Dr. Carl Kellner, Hallein und Wien; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21. 102464. Abschmelzsicherung für elektrische Leitungen, bestehend aus perforierten Streifen aus Isoliermaterial mit Metallbelag. Eduard Ketterer, Nürnberg, Lorenzerpl. 4.

Kl. 21. 100777. Umkehrbare galvanische Batterie. — J. E. Fuller, New York, Warren Street 11; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin NW., Luisenstrasse 43/44.

Kl. 21. 100776. Elektrische Sammelbatterie. — A. Tribelhorn, Buenos Ayres, Calle de Bolivar 355; Vertr.: M. Ebrenbacher, Berlin W., Leipzigerstrasse 115/116.

Kl. 21. 100704. Thermoelement. — Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21. 100554. Galvanisches Element mit innerem Flüssigkeitsvorrat; 4. Zus. z. Pat. 88613. — C. Koenig, Berlin, Oranienburgerstr. 5.

Kl. 48. 100889. Verfahren zur Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium. — G. Weil u. A. Levy, Paris; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin NW., Luisenstr. 25.

Kl. 48. 100786. Verfahren zur Versilberung von Aluminium. — O. P. Nauhardt, Paris; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin NW., Luisenstrasse 27/28.

Kl. 48. 100619. Elektroplattierapparat. — J. E. Hartley u. H. E. Hartley, Birmingham; Vertr.: R. Deissler, J. Maemecke u. Fr. Deissler, Berlin NW., Luisenstr. 31a.

Kl. 75. 100560. Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode. — Solvay & Cie., Brüssel; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin NW., Hindersinstrasse 3.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 102605. Calciumcarbid in Stückform, welches mit Kohlenstoff durchsetzt ist. — Victor von Smelnyzky, St. Petersburg; Vertr.: Dr. S. Hamburger, Berlin, Leipzigerstr. 19.

Kl. 21. 102211. Polverbindung mit gezahnten oder gewellten Berührungsflächen, für galvanische bezw. Sammler-Batterien. — Watt, Akkumulatoren-Werke, Berlin.

Umschreibungen.

Kl. 21. 40237. Elektrodenplatte für Sekundärbatterien u. s. w. — Paul Opitz & Co., Kottbus.

Verlängerung der Schutzfrist.

Kl. 21. 46755. Bleisuperoxyd-Kohlenelektrode u. s. w. — Henry Leitner u. Emanuel Reicher, Niederschönhausen.

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

VI. Jahrgang.

1899/1900.

Berlin W. 35.

Fischers technologischer Verlag. M. Krayn.



Sachregister.*)

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autoren-Register.



Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 1. 1. April 1899.

ÜBER DAS VERHALTEN VON MEMBRANEN BEI DEM ELEKTROLYTISCHEN TRANSPORT VON SALZEN; EIN BEITRAG ZU DEM VERHALTEN VON DIAPHRAGMEN UND MEMBRANEN GEGEN SALZLÖSUNGEN.

Von *Dr. Willy Bein.*

In meinen zwei früheren Veröffentlichungen[1]) habe ich eine Reihe von Versuchen über die Ueberführung verdünnter Salzlösungen mitgeteilt, welche zum teil erhebliche abweichende Werte ergaben gegenüber den früher nach der Hittorf'schen Methode erhaltenen Zahlen. In der ersten Arbeit habe ich bereits den gefundenen Unterschied auf den Einfluss zurückgeführt, welchen Membranen, oder irgend welche andere Diaphragmen auf die Ueberführungszahl ausüben können, sobald dieselben in den Stromweg eingeschaltet werden. Hittorf benutzte bei den meisten seiner Versuche einen Apparat[2]) welcher in Fig. 1 dargestellt ist, mit 4 übereinander gesetzten Gläschen, von denen drei durch ein Rinderdarm-Membran abgeschlossen waren. Die Kathode im Gefäss D bestand aus Platinblech, die Anode im Gefäss A aus amalgiertem Cadmiumblech. Der Zuleitungsdraht war in dem Boden festgekittet. Nach dieser Methode habe ich einige Versuche unter Benutzung von Fischblasen-Membranen besonders mit Kupfer-Sulfat- und Chlorcalcium-Lösungen angestellt.[3])

Diesen Versuchen stellte ich entsprechende Versuche gegenüber, in denen entweder die Gläser mit porösen Thonplatten verschlossen waren, oder aber dieselben Lösungen ohne jedes Diaphragma elektrolysiert wurden. Die erhaltenen Werte wichen bei Kupfer-Sulfat-Lösungen stark von einander ab, weniger stark bei Chlorcalcium und Chlorkalium. Bringt man aber an diese letzteren Versuche noch nachträglich (vergl. die unten folgende Zusammenstellung der älteren Versuche) die früher übersehene, notwendige Korrektion an von 1–3 mg Chlor in dem Gehalt der Anoden-Lösung an Chlor,[4]) so weichen die auf diese Weise erhaltenen Werte in demselben Sinne ab von den Versuchen ohne Diaphragma, wie die Versuche mit Kupfer-Sulfat-Lösungen.

Ganz allgemein zeigt es sich, wenn man ausser den obigen Lösungen meine Resultate bezüglich der Ueberführung in
HCl. NaCl. LiCl. $MgCl_2$, $CdCl_2$ Lösungen mit heranzieht unter Berücksichtigung der Resultate Hittorfs und Kuschel's[5]), welche immer mit Membranen arbeiteten: dass die

[1]) Wied. Ann. 46. p. 54. 1892. Ztsch. phys. Chem. 27 p. 32. 1898.

[2]) Pogg. Ann. 98. Fig. 3, Tafel I. 1856.

[3]) Wied. Ann. 46. p. 53, 62. 1892.

[4]) Bildung basischer Salze auf der Elektrode bei starker Stromdichte. Ztsch. phys. Chem. 27. p. 21. 1898.

[5]) Wied. Ann. 13. 289. 1881. Inaug.-Diss. Bresl. 1881.

für die Ueberführung des Cl — bezw. SO_4 Ions unter Benutzung von Membranen erhaltenen Werte sich in dem Sinne von den Werten ohne Membranen unterscheiden, dass die relative Geschwindigkeit des Kathions gegenüber derjenigen des Anions verlangsamt erscheint. Für halbdurchlässige Membranen hat kürzlich

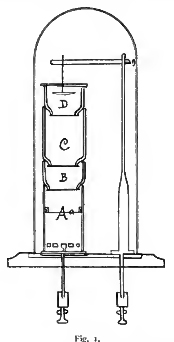


Fig. 1.

K. Schreber auf anderem Wege die Verringerung der Geschwindigkeit der Kathionen beim Durchgang durch die Membranen nachgewiesen. (Ztsch. phys. Chem, 28, p. 85 1899.)

Schliesst man die Gläser des Hittorf'schen Apparates nicht durch Fischblase, Rinderdarm oder Goldschläger-Haut-Membranen, sondern durch poröse Thonplatten oder Pergament-Papier, so erhält man annähernd dieselben Werte, wie bei der Elektrolyse ohne jede Zwischenschaltung einer Membran.

Bei der Elektrolyse von Salzsäure oder Schwefelsäure glaubte Hittorf[6]) ein Maximum der Ueberführungszahlen für etwa einprozentige Lösungen nachgewiesen zu haben. Dieses Maximum besteht nicht, wie in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen für Salzsäure auch Hopfgartner[7]) festgestellt hat. Dass dasselbe auftrat, ist wesentlich auf die Veränderung der wahren Werte der Ueberführung durch die Gegenwart der Rinderdarm-Membranen zurückzuführen. Andererseits macht sich bei Versuchen in Hittorf'scher Anordnung nicht die von verschiedenen Beobachtern gefundene starke Aenderung der Ueberführung ternärer Salze mit der Verdunnung bemerkbar. Der Einfluss der Membranen kommt anscheinend aber im allgemeinen erst bei grösserer Verdunnung (in Lösungen von ein Prozent ab und darunter) zur Geltung. Ob bei Variation der äusseren Umstände in der Beschaffenheit der Membranen (Struktur, Porengrösse, chemische Zusammensetzung, Herkunft der Membranen) immer bestimmte Werte der Ueberführung erhalten werden, habe ich nicht weiter untersucht.

In den in folgendem beschriebenen Versuchen habe ich mich im wesentlichen darauf beschränkt, nachzuweisen, dass man bei geeigneter Variation der Membransorten (Verschluss der Gläser durch mehrfache Haute aus Fischblase und Goldschlägerhaut) für verdünntere Lösungen Werte der Ueberführung erhält, welche noch weit mehr und regelloser von den in Apparaten ohne Membran erhaltenen abweichen, als die Werte Hittorf's von den letzteren.

Auch diejenigen Werte, welche sich ergeben bei Verschluss der Hittorf'schen Gläser durch Thonplatten oder Pergamentpapier, stimmen nicht so gut mit einander überein,[8]) wie in Apparaten ohne Diaphragmen. Insbesondere saugen die Thonplatten eine beträchtliche Menge Lösung auf, die nicht leicht vollständig behufs Analyse aus denselben beim Auseinandernehmen des Apparates entfernt werden kann. Ein weiterer Missstand beruht darin, dass durch die Thonplatten ebenso, wie überhaupt durch Membranen, ein starker, endosmotischer Strom, zum Teil verbunden mit stenolytischen Vorgängen auftritt. Bei der Elektrolyse von Chlor-Blei und Jod-Cadmiumlösungen ist die Bildung von Niederschlagen in den Poren zu beobachten,[9]) ähnlich wie in Thonzellen eines Daniell-

[6]) Pogg. Ann. 106, p. 395, 401, 1859.

[7]) Ztsch. phys. Chem. 25, p. 115. 1898.

[8]) Vgl. hierzu 6 Versuche mit $CuSO_4$ Lösungen Wied. Ann. 46. p. 50. 1892.

[9]) Vgl. über diese Erscheinungen: Wied. Elektr. Bd. 2. p. 603—608. 1894, ferner B. Springmann, Wied. Ann. 51. 140. 1896. Inaug.-Diss. Greifswald 1895.

schen Elements. Eine Aenderung der Ueberführung infolge des Widerstandes des Niederschlages gegen den Durchgang der Ionen einer Gattung oder durch die vorhandene Polarisation war nicht zu konstatieren. Beim Verschluss mit Pergamentpapier ist keine scharfe Trennung der vier Lösungen von einander zu bewirken, da beim auseinander-

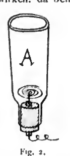


Fig. 2.

nehmen der Gläser Flüssigkeit von den oberen Gläschen durch das Papier hindurch in die unteren Gläschen abtropft.

Die Ueberführung einer grossen Reihe von verdünnter Salzlösungen ist früher in Apparaten mit Membranen bestimmt worden. Es sind wesentlich folgende Substanzen: Chloride des

H, Na, K, NH_4 Li, Mg, Ca, Ba, Mn;
Jodide des H, Li, K;

Nitrate des Na, K, Ca, Ba; Karbonate des Na, K, Li; Sulfate des H, Na, K, Li, Mg; ferner Brom-Kalium, Kalium- und Natriumacetat und Chlorsaures-, so wie Ueberchlorsaures-Kali. Nicht beeinflusst werden die Bestimmungen für Aetzalkalien

(Na, K, Li)

sowie für Cyankalium, da die Gläser in diesen Fällen durch Thonplatten verschlossen waren. Die Untersuchungen der Schwer-Metallsalze sind fast ausnahmslos in Apparaten ohne Diaphragmen ausgeführt worden. Nur Wiedemann[10]) hat einige Bestimmungen der Ueberführung von Silber- und Kupfer-Nitrat-Lösungen unter Einschaltung von Thonplatten in den Stromweg ausgeführt. Sonst hat Wiedemann, ebenso wie Lenz, Kirmis, Löb und Nernst, Kistiakowski, Campetti, Hopfgartner, Kummel und andere mehr,[11]) deren Ueberführungsbestimmungen mit grösstmöglichster Genauigkeit durchgeführt sind, nur mit Zwischenschaltung indifferenter Mittel (Papierscheiben, Baumwollknäul) oder überhaupt ohne Trennungsmittel gearbeitet.

Bezüglich der Einzelheiten der von mir bei den folgenden Versuchen zur Ergänzung der älteren Versuche benutzten Apparate, der analytischen Methoden und der Berechnung der Ueberführungszahlen aus den Konzentrationsänderungen an Anode und Kathode, sei auf die früheren Ausführungen[12]) verwiesen. In folgendem sind die vier Gläser, welche mit Membranen versehen in einander gesetzt werden, der Reihe nach wie in Fig. 1 mit A (unterstes Glas) B, C, D (oberstes) bezeichnet. A und D enthalten etwa 60 bis 80 gr. Lösung. Aenderungen gegen die Hittorf'sche Anordnung in Fig. 1 habe ich bezüglich des untersten und des obersten Gläschen vorgenommen; bei letzterem um das Niedersinken der an der Platin-Kathode entstehenden Aetzalkalien in die tieferen Gläser zu verhüten. Die Form des untersten Gläschen zeigt Fig. 2. In demselben fehlt der Hittorf'sche mit einem Membran bespannte Einsatzring a. Die Elektrode besteht

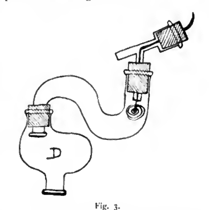


Fig. 3.

aus einer Cadmiumdrahtspirale, welche um einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht gewickelt ist. In Fig. 3 ist die Form des obersten Gläschens dargestellt. Ein U-förmiges Glasrohr von etwa 2 cm Weite ist mit seinem Ansatzstück mittelst Stopfen in ein ausgebauchtes, unten durch eine Membran abschliessbares Gläschen eingesetzt. Ausser der Form des Gefässes D verhindert bei den meisten Versuchen noch

[10]) Pogg. Ann. 99. p. 177. 1856.

[11]) Vgl. die Litteratur-Uebersicht Ztsch. phys. chem. 27. p. 1. Anm. 3. Die Untersuchungen von Weiske, Lussana und Chassy ergeben trotz Vermeidung von Diaphragmen aus nicht ersichtlichen Gründen von den Resultaten der übrigen Beobachtungen abweichende Werte.

[12]) Wied. Ann. 46. p. 37.

ein Zusatz von bekannten Mengen verdünnter Salzsäure zu der Losung in D die Ausbreitung der Alkalien.[13])

[13]) Vgl. Wied. Ann. 46. p. 63.

Die Ueberfuhrungszahl n, das Verhältnis der durch den Strom übergeführten zu der gesamten durch den Strom ausgeschiedenen Menge eines Ions, ist immer für das Anion berechnet worden.

A: Resultate der neueren Versuche.

1. HCl.

1. 3 Gläser: A (Anodenglas-Uförmig), B u. C. Abschluss durch Thonplatten.
Analysiert Lösung von A u. C. Anal. ursprl. Lösung: 0,2066 %;
Σ(Cl Gehalt von A + B + C) = **0,207** % Cl.
In 124 min. 0,0341 g Cl im Voltameter abgeschieden.
Ber. mit Änderung des Gehaltes von A u. 0,2070 % erhalt man $n_{Cl} = \frac{57}{341} =$ **0,167** bei 21°.

2. 2 Gläser: A (gerades Rohr) u. B. Abschluss durch Pergamentpapier.
Analysiert Lösung A, Anal. ursprl. Lösung: 0,2066 % Cl. In 30 min. 0,0369 g Cl abgeschieden.
Ber. mit A u. 0,2066 % erhält man $n_{Cl} = \frac{65}{369} =$ **0,176** bei 22°.

3. 3 Gläser: A (gerades Rohr), B u. C. Abschluss durch Fischblase.
Analysiert Lösung A. Anal. ursprgl. Lösung: 0,2972 % Cl. In 49 min. 0,0380 g Cl abgeschieden.
Ber. mit A u. 0,2972 % erhält man $n_{Cl} = \frac{110}{380} =$ **0,29** bei 20,5°.

4. 3 Gläser: A (gerades Rohr), B u. C. Abschluss durch Goldschlägerhaut.
Analysiert Losung A u. C. Anal. ursprüngl. Lösung: 0,2077 %; Σ = **0,2068** % Cl. In 50 min. 0,0383 g Cl abgeschieden.
Ber. mit C u. 0,2077 % erhält man $n_{Cl} = \frac{110}{383} =$ **0,29** bei 20°.

2. NaCl.

5. 4 Gläser: A (Uförmig), B—D. Abschluss durch Thonplatten.
D gefüllt mit verd. 0,1 % Salzsäure. Analysiert Lösung A, C, D. Anal. ursprl. Lösung: 0,1936 % Cl, Σ (nach Abzug der zugesetzten Salzsäure) = **0,1935** %. In 100 min. 0,0187 g Cl abgeschieden.
Ber. mit 0,1935 % erhält man $n_{Cl} = \frac{113}{187} =$ **0,602** bei 20°.

6. 4 Gläser: A (Uförmig), B—D. Abschluss durch Thonplatten.
D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprungl. Lösung: 0,1998 % Cl. In 63 min. 0,0293 g Cl abgeschieden.
Ber. mit 0,1998 % erhält man $n_{Cl} = \frac{176}{293} =$ **0,600** bei 20°.

7. 3 Gläser: A (gerades Rohr) B u. D. Abschluss durch Goldschlägerhaut.

Lösung		enthält		ber.:	Änderung:
A:	69,43 g	0,2517 g Cl		0,2125 g Cl	+0,0392 g
B:	60,01 »	0,1772 » »	= 0,2953 %	0,1839 » »	—0,0067 »
D:	81,07 »	0,2161 » »		0,2486 » »	—0,0325 »
Σ:	210,51 g	0,6450 g	= 0,3064 %	0,6450 g.	

$n_{Cl} =$ **0,710** bei 19°.

In 160 min. 0,0552 g Cl abgeschieden. Anal. ursprüngl. Lösung 0,3067 % Cl. Zu D wurde keine Salzsäure zugesetzt. Die Lauge ist offenbar bis B vorgedrungen.

8. 3 Gläser: A, B, D. Durchführung des Versuches wie V. 7. mit derselben Lösung. Abschluss durch **Goldschlägerhaut**.

			enthält		ber.:	Änderung:	
Lösung	A:	68,45 g	0,2340 g Cl		0,2099 g Cl	+0,0241 g	n_{Cl} = **0,748**
	B:	62,44 »	0,1882 » »	= 0,3010 %	0,1916 » »	−0,0035 »	bei 19°
	D:	82,67 »	0,2331 » »		0,2538 » »	−0,0207 »	
	Σ:	213,56 g	0,6553 g	= 0,3068 %	0,6553 g.		

In 80 min. 0,0322 g Cl abgeschieden.

9. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss der Gläser durch je 2 **Goldschlägerhäute**.

			enthält		ber.:	Änderung:	
Lösung	A:	68,71 g	0,2468 g Cl		0,2103 g Cl	+0,0365 g	n_{Cl} = **0,706**
	B:	71,09 »	0,2086 » »	= 0,293 %	0,2178 » »	−0,0093 »	bei 21°
	C+D:	38,95 »	0,0922 » »		0,1195 » »	−0,0272 »	
	Σ:	178,75 g	0,5476 g	= 0,3064 %	0,5476 g.		

In 70 min. 0,0517 g Cl abgeschieden. Dieselbe Lösung wie in 7. u. 8. elektrolysiert. Die Lösung in D wurde mit einer gewogenen Menge Wasser verdünnt.

10. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch **Goldschlagerhaut**. D gefüllt mit verdünnter Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprünglicher Lösung: 0,1936 % Cl. In 31 min. 0,0253 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,1936 % erhält man $n_{Cl} = \frac{184}{253} = \mathbf{0{,}727}$ bei 20°.

11. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte **Goldschlägerhaut**. D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprüngl. Lösung: 0,1998 % Cl. In 52 min. 0,0273 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,1998 % Cl erhalt man $n_{Cl} = \frac{190}{273} = \mathbf{0{,}695}$ bei 20°.

12. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte **Goldschlägerhaut**. D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprüngl. Lösung: 0,1991 % Cl. In 70 min. 0,0440 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,1991 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{322}{440} = \mathbf{0{,}733}$ bei 20°.

3. LiCl.

13. 3 Gläser: A (gerades Rohr), B, D. Abschluss durch doppelte **Goldschlagerhaut**. Kein Zusatz zur Lösung D. Analysiert A, B u. D. Anal. ursprüngl. Lösung = 0,2742 %. Anal. von B = 0,2582 %, Σ = 0,2736 % Cl. In 109 min. 0,0631 g Cl abgeschieden.

Ber. mit B u. D u. 0,2743 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{464}{631} = \mathbf{0{,}736}$ bei 20°.

14. 3 Gläser: A (gerades Rohr), B, D. Abschluss durch doppelte **Goldschlägerhaut**. Kein Zusatz zur Lösung D. Analysiert A, B u. D. Dieselbe Lösung wie in V. 13. Anal. von B = 0,2678 %, Σ = 0,2731 % Cl.

Ber. mit B u. D u. 0,2743 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{255}{336} = \mathbf{0{,}757}$ bei 18°.

15. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte **Goldschlägerhaut**. D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprüngl. Lösung 0,2527 % Cl. In 120 min. 0,0442 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,2527 % Cl erhalt man $n_{Cl} = \frac{320}{442} = \mathbf{0{,}724}$ bei 21°.

4. $CaCl_2$.

16. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch Thonplatten.
D gefüllt mit verd. Salzsaure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprüngl. Lösung: 0,2215 % Cl. In 48 min. 0,0335 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,2215 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{195}{335} = \mathbf{0,582}$ bei 21°.

17. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte Fischblasenmembranen.
Kein Zusatz zur Lösung D. Anal. ursprüngl. Lösung 0,1765 % Cl. In 70 min. 0,0653 g Cl abgeschieden.

Lösung		enthalten	berechnet:	
A + B:	140,86 g	0,2953 g Cl	0,2478 g Cl	$n_{Cl} = \frac{475}{653} = \mathbf{0,728}$
C + D:	106,85 »	0,1407 » »	0,1882 » »	bei 26°.
Σ:	247,71 g	0,4360 g = 0,1760 %	0,4360 g	

18. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte Fischblase.
D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprüngl. Lösung: 0,2225 % Cl. In 66 min. 0,0341 g Cl. abgeschieden.

Ber. mit 0.2225 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{243}{341} = \mathbf{0,713}$ bei 21°.

19. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte Fischblase.
D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprungl. Lösung: 0,2220 % Cl (Lösung von V. 16 mit ein Paar Tropfen HCl bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt). In 72 min. 0,0346 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,2220 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{256}{346} = \mathbf{0,741}$ bei 20°.

20. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte Fischblase.
Behandlung der Lösung wie in V. 19. In 72 min. 0,0352 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,2220 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{264}{352} = \mathbf{0,751}$ bei 20°.

21. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch Goldschlägerhaut.
D gefüllt mit verd. Salzsäure. Analysiert Lösung A. Anal. ursprüngl. Losung: 0,2222 % Cl. In 66 min. 0,0324 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,2222 % Cl erhalt man $n_{Cl} = \frac{261}{324} = \mathbf{0,805}$ bei 21°.

22. 4 Gläser: A—D. Abschluss durch Goldschlägerhaut.
Behandlung der Lösung wie in V. 21. Analysiert Lösung A. In 61 min. 0,0287 g Cl abgeschieden.

Ber. mit 0,2222 % Cl erhält man $n_{Cl} = \frac{231}{287} = \mathbf{0,805}$ bei 21°.

5. $CdCl_2$.

23. 4 Gläser: A (gerades Rohr), B—D. Abschluss durch doppelte Fischblase.
Kein Zusatz zur Losung D. Anal. ursprl. Lösung 0,2011 %

Lösung		enthält		ber.:	Änderung	
A:	70,07 g	0,1711 g Cl		0,1408 g Cl	+ 0,0303 g	$n_{Cl} = \frac{303}{396} = \mathbf{0,763}$
C:	27,66 ,,	0,0533 ,, ,,	= 0,193 %	0,0556 ,, ,,	— 0,0023 ,,	
D:	46,29 ,,	0,0653 ,, ,,		0,0933 ,, ,,	— 0,0280 ,,	
Σ:	144,02 g	0,2897 g	= 0,2011 %	0,2897 g		bei 22 %

Lösung B ist unverändert geblieben. In 72 min. 0,0396 g Cl abgeschieden.

24. 4 Gläser: A (U-Rohr), B—D. Abschluss durch Thonplatten.
Elektrolyse zwischen 2 Platinelektroden analog Versuch Nr. 36 (unten), Analysiert Lösung B. und D. Anal. ursprgl. Lösung: 0,6764 % Cl.
In 180 min. 0,0555 g Cl abgeschieden.

Ber. mit D und 0,6764 % erhält man $n_{Cl} = \frac{298}{555} = \mathbf{0,538}$ bei 21,5 °

B: Neu-Berechnung der älteren Versuche mit Diaphragmen.

(Wied. Ann. 46 p. 55—62).

	Substanz	% Cl (J)	Art des Diaphragmas	Chlorgehalt (J) gefunden[14])	Chlorgehalt (J) frühere Angabe	Aenderung des (J) Chlorgehalts	Chlor (Jod) abgeschieden	n Cl(J)	Temp.
25	KCl	0,3738 %	Fischblase	0,2859 g	(0,2839 g)	0,0328 g	0,0618 g	0,531	18°
26	„	„	„	0,2719 g	(0,2699 g)	0,0286 g	0,0541 g	0,529	19°
27	$CaCl_2$	0,4553 %	„	0,3350 g	(0,3330 g)	0,0512 g	0,0801 g	0,640	16°
28	„	0,4743 %	„	0,3422 g	(0,3402 g)	0,0338 g	0,0513 g	0,659	16°
29	„	0,4743 %	„	0,4210 g	(0,4172 g)	0,1129 g	0,1740 g	0,649	16°
30	„	0,4553 %	„	0,3243 g	(0,3223 g)	0,0332 g	0,0526 g	0,631	14°
31	„	0,4553 %	„	0,3205 g	(0,3185 g)	0,0345 g	0,0546 g	0,632	16°
32	„	0,4743 %	„	0,4029 g	(0,4009 g)	0,1025 g	0,1666 g	0,615	16°
33	$CdCl_2$	0,6764 %	Thonplatten	0,4685 g	(0,4670 g)	0,0306 g	0,0564 g	0,543	21°
34	„	0,6265 %	„	0,4053 g	(0,4043 g)	0,0304 g	0,0518 g	0,587	21°
35	„	„	„	0,4700 g	(0,4690 g)	0,0599 g	0,1094 g	0,548	21°
36	„	„	„	0,2829 g	(0,2829 g)	0,0320 g	0,0583 g	0,549	21°
37	CdJ_2	0,6806 %	„	0,3295 g	(0,3295 g)	0,0808 g	0,1237 g	0,652	21°
38	„	0,6803 %	„	0,3691 g	(0,3691 g)	0,0525 g	0,0773 g	0,679	21°

C: Vergleich der Versuchsresultate mit den Ergebnissen Hittorfs, Kuschels und Kirmis,[15]) sowie mit den Versuchen in Apparaten ohne Diaphragmen.

Bei dieser Zusammenstellung sind unter Nr. 39—52 die Wied. Ann. **46** p. 50, 53, 1892 veröffentlichten Versuche mit berücksichtigt.

Nr. des Versuches	Substanz	% Ion	Art des Diaphragmas	n anion		Berechnet[16]) ohne Diaphragma	Früher gefunden mit Diaphragma
1	HCl	0,207 % Cl	Thonplatten		0,167	0,176	0,215 Hittorf (ohne Temp. Korrektion) (Nr. 1–4)
2	„	0,207	Pergamentpapier		0,176	0,176	
3	„	0,297	Fischblase	0,29		0,176	
4	„	0,208	Goldschlagerhaut	0,29		0,175	
5	NaCl	0,194	Thonplatten		0,602	0,607	0,62 Hittorf (Nr. 5–12)
6	„	0,200	„		0,600	0,607	
7	„	0,307	Goldschlagerhaut	0,710		0,608	
8	„	0,307	„	0,748		0,608	
9	„	0,306	„	0,706		0,606	
10	„	0,194	„	0,727		0,607	
11	„	0,200	„	0,695		0,607	
12	„	0,199	„	0,733		0,607	
25	KCl	0,374	Fischblase	0,531		0,505	0,511 Hittorf (K-Ionen best.)
26	„	0,374	„	0,529		0,505	0,52 Kuschel

14) Unter Berücksichtigung des auf der Elektrode abgeschiedenen Chlores.

15) Wied. Ann. 13. p. 289. 1881; Wied. Ann. 4. p. 503. 1878.

16) Versuche Ztsch. phys. Chem. 27. p. 49.

Nr. des Versuches	Substanz	°/o Ion	Art des Diaphragmas	n anion		Berechnet[16] ohne Diaphragma	Früher gefunden mit Diaphragma
13	LiCl	0,274	Goldschlägerhaut	0,736		0,67	0,69 Kuschel
14	"	0,274	"	0,757		0,67	
15	"	0,253	"	0,724		0,67	
16	$CaCl_2$	0,222	Thonplatten		0,582	0,59	
17	"	0,176	Fischblase	0,728		0,585	0,68 Hittorf
18	"	0,222	"	0,713		0,59	
19	"	0,222	"	0,741		0,59	
20	"	0,222	"	0,751		0,59	
27	"	0,455	"	0,640	Lösung in D angesäuert	0,60	0,67 Hittorf
28	"	0,474	"	0,659		0,60	
29	"	0,474	"	0,649		0,60	
30	"	0,455	"	0,631	Lösung in D alkalisch	0,60	
31	"	0,455	"	0,632		0,60	
32	"	0,474	"	0,615		0,60	
21	"	0,222	Goldschlägerhaut	0,805		0,59	0,68 Hittorf
22	"	0,222	"	0,805		0,59	
24	$CdCl_2$	0,676	Thonplatten		0,538	0,57	
33	"	0,676	"		0,543	0,57	0,73 Hittorf ohne (?) Membranen
34	"	0,626	"		0,587	0,57	
35	"	0,626	"		0,548	0,57	
36	"	0,626	"		0,549	0,57	
23	"	0,201	Fischblase	0,763		0,57	
37	CdI_2	0,681 °/o I	Thonplatten		0,652	0,63	0,63 Hittorf ohne Membranen
38	"	0,680	"		0,679	0,63	
39	$CuSO_4$	0,760 °/o Cu	Fischblase	0,788		0,645	0,65 Hittorf Kirmis ohne Membranen
40	"	0,760	"	0,784		"	
41	"	0,760	"	0,827		"	
42	"	0,760	"	0,775		"	
43	"	0,733	"	0,799		"	
44	"	0,760	"	0,834		"	
45	"	0,760	"	0,791		"	
46	"	0,721	"	0,760		"	
47	"	0,728	Thonplatten		0,653	"	
48	"	0,728	"		0,622	"	
49	"	0,728	"		0,644	"	
50	"	0,728	"		0,669	"	
51	"	0,728	"		0,655	"	
52	"	0,728	"		0,640	0,645	

Aus der obigen Zusammenstellung ergeben sich mit der Natur des eingeschalteten Diaphragmas wesentlich veränderte Ueberführungswerte. Die Zahlen für die Ueberführung des Anion in Spalte 5 sind sämtlich grösser als die in Spalte 7 für dasselbe Salz angegebenen. Diese Verschiedenheit kann nur auf den Einfluss einer chemischen Veränderung der Lösungen in der Nähe der Membranen bezw. einer chemischen Aenderung

[16]) Versuche: Ztsch phys. Chem. 27. p. 49.

der Membranen selbst zurückgeführt werden. Die in Spalte 6 fur die Versuche mit Thonplatten und Pergamentpapier angegebenen Werte stimmen dagegen befriedigend mit den Zahlen in Spalte 7 überein.

Bereits Hittorf[17]) hat darauf hingewiesen (unter Berücksichtigung einiger Ausführungen von Quintus Icilius), dass die von ihm benutzten Scheidewände aus Rinderdarm eine aktive Rolle spielen können, indem durch eine der Polarisation ähnliche Wirkung (auf beiden Seiten der Membranen) sich eine Verschiedenheit herausbildet, wodurch die Capillar-Constante der Lösung in den Poren auf beiden Seiten verschieden werde. Dadurch können auch die Ionen-Geschwindigkeiten und damit die Ueberführung verändert werden. Für einen Fall, nämlich für konzentrierte Lösungen von Chlorkalium hat zwar Hittorf selbst nachgewiesen, dass die Natur der Membranen keinen Einfluss ausübt. Die Ueberführung ist mit und ohne Membranen die gleiche. Indessen geht ein Einfluss der Membranen (Goldschlägerhaut), wenigstens auf verdünnte Lösungen aus den Untersuchungen Kuschels[18]) hervor. In 0,15 Normallösung von Kaliumkarbonat ergiebt sich $n_{CO_3} = 0,624$; in 0,074 n Lösung fast unverändert noch zu 0,629; in 0,029 n Lösung dagegen bereits = 0,700. Aehnlich bei Natriumkarbonat-Lösung: In 0,19 n Lösung $n_{CO_3} = 0,48$; in 0,09 n Lösung = 0,53; bei Lithiumsulfat-Lösung: in 0,16 n Lösung

$$n_{SO_4} = 0,65;$$

in 0,09 n Lösung bereits = 0,595. In letzterem Falle sind die starken Veränderungen der Ueberführung nicht auf Hydrolyse zurückführbar.

Dass die von Hittorf vermutete Aenderung der Kapillarität eintritt an den beiden Seiten der Membranen durch Wirkung des Stromes, ist nun thatsächlich von Braun[19]) nachgewiesen worden, indem derselbe zeigte, dass Membranen und Zellgewebe aus Schweinsblase und Hausenblase sich je nach der Stromrichtung nach verschiedenen Seiten ausbauchen infolge der wechselnden Oberflächen-Spannung, sobald auf beiden Seiten chemische oder auch nur physikalische (Dichte) Differenzen auftreten. Andererseits ist aber auch eine Polarisation beim Stromdurchgang besonders bei tierischen Membranen konstatiert worden. Bereits J. Worm-Müller[20]) zeigte, dass, wenn man 2 Gefässe mit 2 identischen Zink-Elektroden mit Zinksulfat-Lösung von 1,35 spef. Gew. füllt, durch einen engen mit $^2/_3$ % Kochsalzlösung gefüllten Heber verbindet, der durch Pergamentpapier oder Schweinsblase auf einer Seite verschlossen ist, alsdann die Elektroden kurz schliesst, eine Potentialdifferenz von 0,002 bezw. 0,01 Daniell entsteht. Fallen die Membranen fort, so dass die Kochsalzlösung unmittelbar an die Zinklösung grenzt, so tritt keine besondere EMK auf. Das Vorhandensein einer Polarisation folgt aber auch aus Versuchen von J. Daniell.[21]) Ein vertikal stehendes U-förmiges Rohr war auf beiden Enden mit Membranen verschlossen; auf beiden Schenkeln waren die Gefässe mit den Elektroden aufgekittet. Beim Stromdurchgang schieden sich je nach der Natur des gewählten Elektrolyten auf der einen Membrane metallisches Cu bezw. Ag und ihre Oxyde, Pb, PbO_2, Hg in Kugeln oder als Oxyd ab.[22])

Sobald sich Niederschläge auf indifferenten Membranen bilden, durch welche dieselben zu Halbdurchlässigen werden, tritt oberhalb einer bestimmten Grenz-Stromdichte starke Polaristion auf, wie B. Springmann[23]) gezeigt hat bei der Elektrolyse von KCl + $AgNO_3$; Blei-Acetat + Zinksulfat, wenn die Lösungen von einander durch Pergamentpapier, Thon, Gips getrennt waren. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sobald an chemisch-aktiven Membranen Veränderungen vor sich gehen, ein Fall, der in verdünnter Salzlösung eintreten kann, ohne dass etwa gebildete Niederschläge direkt wahrnehmbar sind, starke Polarisation an den Membranen auftritt, welche den Durchgang des Kathions stärker behindert als denjenigen des Anions.[24])

Dass tierische Membranen überdies auch ohne Stromwirkung Wirkungen auf Salzlösungen ausüben, ohne sich selbst scheinbar zu verändern, geht aus mannigfachen Untersuchungen hervor, die grössten-

[17]) Pogg. Ann. 103. p. 32. 1858.

[18]) Wied. Ann. 13. p. 289. 1881.

[19]) Wied. Ann. 63. p. 324. 1897.

[20]) Pogg. Ann. 140. p. 115. 1870.

[21]) Pogg. Erg. Bd. 1. p. 580. 1842. Phil. Transactions 1839, I. p. 97.

[22]) Vergleiche oben über die Niederschläge in den Poren von Thon bei der Elektrolyse.

[23]) Wied. Ann. 51. p. 140. 1896. (Vgl. oben 9).

[24]) Den Durchgang von Salzlösungen durch halbdurchlässige Membranen bei gleichzeitiger Stromwirkung hat erst ganz kürzlich K. Schreher (Ztsch. phys. Chem. 28, 79, 1899) untersucht.

teils im physiologischen Interesse angestellt sind. G. Tammann[25]) weist auf diese Veränderungen hin, die in erster Linie bei der Filtration von Salzen durch solche Membranen in nur geringen Konzentrationsveränderungen bestehen, wie auch bereits für Salpeter- und Kochsalzlösungen bei Verwendung von Herzbeutelmembranen vom Rind W. Sehmidt[25]) gefunden hatte. H. Köppe[26]) dagegen führt die Bildung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure im Magen aus den entstehenden Salzen darauf zurück, dass bei der Osmose der löslichen Speisenteile die Magenwand Chlor-Ionen nicht durchlassen könne, wohl aber die Natrium-Ionen. Bei der Filtration von Salzlösungen durch lebende Gewebe würden daher auch ohne Strom chemische Veränderungen vor sich gehen können. Versuche darüber, in wie weit bei gleichzeitiger Filtration und Stromwirkung chemische Veränderungen in der Mitte von Lösungen entfernt von den Elektroden vor sich gehen können, sind bisher noch nicht angestellt worden. Solche Veränderungen treten sehr wahrscheinlich ein, sobald sich die Membranen polarisieren.

Man hat bisher im allgemeinen aus praktischem Interesse nur die Erscheinungen naher untersucht, bei welchen allein die Durchlässigkeit von Membranen für Salze bei gleichzeitiger Wirkung des Stromes infolge Aenderung der Kapillar-Spannung in den Poren der Membranen eine erheblich andere wird. (Kataphoretischer Transport von Salzen.) Inwieweit die durchgehende Salzlösung auch chemisch verändert wird (infolge Aenderung der Durchlässigkeit der Membranen für die einzelnen Ionen) darüber konnte ich kein genügendes Beobachtungsmaterial auffinden.[27])

Die Grösse der Durchlässigkeit und Quellbarkeit von Membranen, wie dieselbe ohne Strom gefunden wird, hat, wie es scheint, keinen Einfluss auf die Aenderung der Ionenbewegung beim Durchgang von stromdurchflossenen Salzlösungen durch Membranen. Gerade diejenigen Membranen, wie Goldschlägerhaut, Schweinsblase, welche J. Baranetzky[28]) und Zott[29]) am durchlässigsten fanden, welche also den Salzen ebenso wie die chemisch indifferente Pyroxylin Membranen einen sehr geringen Widerstand entgegensetzen, sind diejenigen, die am meisten die Ueberführungswerte ändern. Nächst der Schweinsblase ist wiederum eine indifferente Membran, nämlich Pergamentpapier, am durchlässigsten.[30]) Freilich beziehen sich die Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit bezw. Durchlässigkeit auf erheblich grössere Konzentrationen der Salzlösungen, als diejenige ist, von welcher ab sich die Ueberführung mit der Natur der Membranen ändert.

Die Wirkung der Einschaltung einer chemisch nicht indifferenten (vorzugsweise tierischen) Membran in den Stromkreis ist, wie bereits angegeben, eine derartige, als ob das Kathion des Salzes von der Membran festgehalten wird. Nach dem oben Angeführten kann die Erscheinung darauf zurückgeführt werden, dass entweder die Membran chemisch den Charakter einer Säure hat, wodurch sich die Lösung verändert, indem sich von den durchgehenden Kathionen einige lösen, bezw. mit der Membran verbinden, oder dass sich die Membran polarisiert und sich auf derselben als Elektrode ein Teil der Kathionen, wenn auch nur für kurze Zeit, abscheidet. Eine Spaltung und Zersetzung von Salzen kann dadurch erleichtert werden, dass bei den betreffenden

[25]) Ztsch. phys. Chem. 20. p. 181. 1896; W. Schmidt, Pogg. Ann. 114. p. 337. 1861.

[26]) Arch. Pflüg. 62. p. 567, besonders p. 588 und 592. 1896, unter Berücksichtigung der gesamten früheren Litteratur über diese Frage; Versuche von v. Mering, 12. Kongr. innere Medizin 1893 p. 471, Versuche von Trappe. Inaug.-Diss. Halle 1892; ferner Versuche mehrerer Forscher über das Alkalisch-werden des Harnes bei Kochsalzgenuss werden zur Stütze seiner Ansicht herangezogen. An diese Untersuchungen schliessen sich die Untersuchungen von J. Loeb an. (Arch. Physiol. 69, 1, 1897.)

[27]) Mit der **Kataphorese** der Salze hat sich im Anschluss an Untersuchungen von Wiedemann und Quincke über elektrische Endosmose besonders H. Munk beschäftigt; du Bois Archiv 1873. p. 241. 505. In neuerer Zeit haben sich auch viele andere Mediziner mit der Kataphorese durch die menschliche Haut befasst, wegen der Anwendbarkeit derselben als Heilmethode. Vgl. den Aufsatz R. Mewes, Elektrochem. Ztschr. 4. p. 49. 1897. Ich verweise ferner auf die Untersuchungen von M. Traube-Mengarini Atti Acc. Lincei Bd. 5. p. 14. 1896. Natur-Wiss. Rdsch. 11. p. 302. (Versuche über die Durchgängigkeit der Häute) und von Cohnstein, Nat.-Wiss. Rdsch. 11. p. 529. (die physiologische Permeabilität thierischer Membranen). Traube-Mengarini schliesst aus ihren Beobachtungen, dass sowohl bei Tieren verschiedenster Gattung, sowie bei Menschen die lebende Haut für Salzlösungen halbdurchlässig sei. Das Wasser tritt (ohne elektrische Stromwirkung) nicht allein aus der Haut, sondern aus dem ganzen übrigen Korper in ein Bad aus, sobald das letztere reicher an Salz ist, wie das Wasser im Tiere. Cohnstein weist auf die durch viele Versuche festgestellte Halbdurchlässigkeit der Zellgewebe der roten Blutkörperchen für sämtliche Metallionen hin. Andererseits verhalten sich die Membranen des Herzbeutels, Brust und Bauchfell wie Pergamentpapier (halbdurchlässig nur für Colloide). Magen und Darmschleimhäute, sowie die Membranen der Nerven besitzen dagegen eine eigene physiologische resorbierende Thätigkeit, welche

Verdünnungen besonders bei ternären Salzen, bereits Hydrolyse, wenn auch in geringem Masse, vorhanden sein kann. Aus allen diesen Gründen nehmen die meisten Membranen in gewisser Weise den Charakter von halbdurchlässigen Membranen[31]) an. Das eine Ion wird zwar nicht gänzlich, wie bei Ferrocyankupfer-Membranen am Durchgang verhindert; es geht aber doch eine erheblich geringere Anzahl Kathionen in der gleichen Zeit durch einen Querschnitt der Lösung hindurch, als unter normalen Verhältnissen, wie dieselben bei Abwesenheit der Membranen verhanden sind, hindurchgehen würden.

Berlin W., im Januar 1899.

zur Zeit mit den bekannten physikalischen Kräften nicht erklärt werden kann. Am ausführlichsten werden diese Fragen von M. Oker-Blom behandelt (Helsingfors 1896: Beitrag zur Festlegung einer physikalisch-chemischen Grundlage der elektro-medikamentösen Behandlung; Wilmaustrand 1898, Experimentelle Untersuchungen über das unter Einwirkung des konstanten elektrischen Stromes stattfindende Eindringen von medikamentösen Stoffen in den Tierkörper, vgl. Ztsch. phys. Chem. 28, 182, 1899. Sehr wichtig ist auch die Kataphorese für die Gerbung geworden. Vgl. die Versuche von F. Röver, Wied. Ann. 57. p. 397. 1896. Ueber den Durchgang der Gerbsäurelösungen durch tierische Häute unter dem Einfluss des Stromes. In diesem Falle ist die Haut nicht wahrnehmbar polarisiert.

[28]) Pogg. Ann. 147. p. 195. 1872.

[29]) Wied. Ann. 27. p. 229. 1886, an welcher Stelle eine umfangreiche Litteratur über die Durchlässigkeit von Membranen gegeben ist.

[30]) Ausserdem liessen folgende Membranen Salze leicht diffundieren; Herzbeutel-Membran, Chrom-Gelatine, Rindsleder, Asbest, Thon, Cellulose, Eiweis.

[31]) Vgl. hierzu F. Winteler, Ztsch. Elch. 5. p. 49. 1898; welcher aus der Grösse des Uebertritts von Wasser aus einer Lösung in eine von dieser durch ein Diaphragma getrennte Lösung anderer Beschaffenheit während der Elektrolyse auf eine mogliche Halbdurchlässigkeit schliesst.

FORTSCHRITTE IN DER FABRIKATION DER CHLORATE SOWIE VERBESSERUNG DER DAZU VERWENDETEN MATERIALIEN UND APPARATE.

Von *M. James Hargreaves.*

Diese Erfindung hat Bezug auf die Herstellung und Gewinnung der Chlorate, indem die Rohmaterialien, wie z. B. Soda, welche als Karbonat, Chlorkalium benutzt werden kann, der Einwirkung des Chlors unterworfen werden, so dass die leichter löslichen Salze sich auflösen, während die schwerer löslichen ihren alten Zustand beibehalten.

Meine Verbesserungen bestehen hauptsachlich darin dass:

1. Die bei der Herstellung der Chlorate verwendeten Materialien der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden, wie weiter unten beschrieben werden soll. (Die auf diese Weise gechlorten Stoffe sind im Nachfolgenden der Kürze wegen mit dem Namen »gechlorte Produkte« bezeichnet.)

2. Dass diese gechlorten Produkte einer systematischen teilweisen und gesonderten Auslaugung unterworfen werden, welche die leichter löslichen Salze auflöst und die schwerer löslichen in festem oder ungelöstem Zustande zurücklässt. Die dazu verwendeten Stoffe sind am besten solche, welche sich hinsichtlich des Arbeitslohnes und des Verbrauchs am billigsten stellen und dabei vollendete wohlfeile Chlorate geben.

Um meine Erfindung praktisch zu verwerten, kann man die angewandte Methode so variieren, dass sie den chemischen und physikalischen Eigenthümlichkeiten der zur Verwendung kommenden Stoffe volle Rechnung trägt.

In den beigefügten Abbildungen habe ich einen Apparat dargestellt, mit welchem die Erfindung praktisch ausgenutzt werden kann.

Fig. 4 ist der Vertikalschnitt eines Absorptionsturmes, der zur Herstellung des Natriumchlorats gebraucht wird. In diesem Turme werden die Stoffe der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und darin wird auch die systematische teilweise und gesonderte Auslaugung von der oben die Rede gewesen ist, vorgenommen.

Fig. 5 ist ein Vertikalschnitt rechtwinklig zu Fig. 1.

Fig. 6 ist ein Horizontalschnitt in der Ebene 3 3 der Fig. 5.

Fig. 7 und 8 sind Ansichten entsprechend den Figuren 4 und 5 des Apparates für die Herstellung des Kaliumchlorats.

Fig. 9 ist ein Vertikalschnitt.

Fig. 10 ist ein entsprechender Plan, der eine andere praktische Ausgestaltung meiner Erfindung zeigt, wobei eine Reihe von Kammern an Stelle des Absorptionsturmes tritt.

Fig. 11, 12, sind Einzelheiten in grösserem Massstabe, welche eine billigere Konstruktion des Absorptionsturmes darstellen. Fig. 11 ist ein Aufriss eines Teiles des Turmes, Fig. 12 ist ein Vertikal- und Fig. 13 ein Horizontalschnitt.

Ich werde meine Erfindung an einem Beispiel an der Fabrikation des Natriumchlorates beschreiben. Die zur Fabrikation des Natriumchlorates nötige Soda kann man zu sehr geringem Preise erhalten. Man kann also bezüglich der Rohmaterialien die Sparsamkeit weit genug treiben, um die anderen Ausgaben für das Brennmaterial und die zum Abscheiden des Natriumchlorates von den Calciumsalzen notwendigen Arbeitskräfte bestreiten zu können. Wenn ich also Natriumchlorat herstelle, nehme ich Natrium hauptsächlich als Karbonat und füge so viel Wasser hinzu, dass daraus ein kohlensaures Hydrat entsteht. Diese Soda kann verwendet werden in Form einer pasteartigen Masse oder in festem Zustande, oder man benutzt sie auch in granuliertem oder kristallinischem Zustande, überhaupt in jeder Form, welche es gestattet, sie leicht mit Chlor zu durchsetzen. Dann füllt man die Sodamasse in einen Absorptionsturm A, der aus Stein, Ziegelmauerwerk oder anderem ähnlichen Material gebaut ist. Diese Soda wird in den oberen Teil gefüllt, während die gechlorten Produkte und das Chlornatrium aus dem unteren Teile des Turmes herausgeholt werden. B. ist die Kammer, in welche man die Soda füllt. Der untere Teil der Kammer ist mit Querstäben C, meistens von prismatischer Form, versehen, welche so angeordnet sind, dass die Materialien langsam aber gleichmässig herabsinken können, indem sie zugleich eine freie Gaszirkulation gestatten. Diese Stäbe dienen dazu die Materialien aufzuhalten und sie lassen das Chlornatrium erst dann in die Kammer D fallen, wenn der Chlorierungsprozess fast vollständig beendet ist. Die Stabe c konnen nach Bedarf unter die Stabe C geschoben werden, wenn man verhindern will, dass das Material zu schnell hindurchrutscht.

Das Chlor wird durch das Rohr E und den Durchgang E' in die Kammer D geleitet, indem es teilweise in den Raum d' und durch das Gitter d in die Kammer D, zum andern Teil über die Wand d_2 in die Kammer D strömt, wo es auf die ganze noch nicht zersetzte Soda, welche in

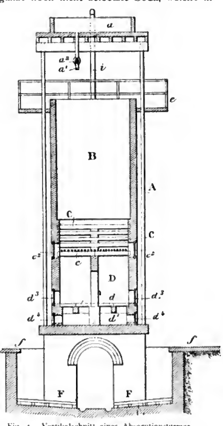


Fig. 4. Vertikalschnitt eines Absorptionsturmes.

dem Chlornatrium verbleibt, einwirkt und welche von den Stäben C herunterfällt. Während der Apparat in Thätigkeit ist, wird das Salz, welches in der Chloratflüssigkeit ungelöst bleibt, in der Kammer D aufgenommen, aus welcher es von Zeit zu Zeit durch die Öffnungen d_3, die mit Thüren versehen sind, herausgenommen und auf den Boden F gelegt wird, wo es abtropfen kann. Die durch das Abtropfen sich sammelnde Flussigkeit fliesst durch die Rinne F' ab. Die Chloratflüssigkeit geht aus der Kammer d' durch die mit

einem Hahn versehene Röhre G ab und gelangt in ein Sattigungsbecken H. Dieses Becken ist in 3 Teile h h_1 h_2 geteilt. Die Abteilung h wird mit Sodastücken gefullt, die auf einem Rost oder einer durchlöcherten Bodenplatte h_3 liegen, und die Röhre g muss in die Mischung von Soda und Chloratflüssigkeit gut eintauchen, um zu

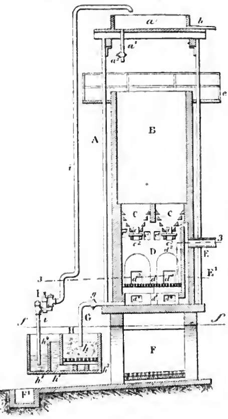


Fig. 5. Vertikal durch einen Absorptionsturm (senkrecht zu dem vorigen).

verhüten, dass das Chlorgas entweicht, während die Sodastücke das ganze freie in der Flüssigkeit befindliche Chlor absorbieren. Diese Chloratflüssigkeit geht dann in die Abteilung h_1, dann über die Wand h_4 in die Abteilung h_2. Sie kann dann von dort zum Konzentrieren in Kessel geleitet und in der gewöhnlichen Weise behandelt werden, oder aber sie wird mit einer eigens dazu gebauten Pumpe (am besten eignet sich zu diesem Zwecke eine Pumpe aus Steingut von **Doulton**) in die Höhe gepumpt und durch das Rohr i in die Wanne a geleitet von wo aus ein Teil dazu benutzt werden kann, die Auflösung der nicht zersetzten Soda im oberen Teile der Kammer B zu unterstützen. Die Flüssigkeit kann aus der Wanne a bis zu einer gewissen Geschwindigkeit abfliessen und zwar durch das Rohr a', das mit einem Regulierungshahn a_2 versehen ist. Alle die kleinen Sodateilchen, die eventuell von der Flüssigkeit mitgenommen worden sind, fallen auf den Boden der Wanne a und werden durch das Rohr a' weitergeführt bis in die Kammer B. Ein bewegliches Rohr oder irgend eine andere Anordnung, (in der Figur nicht dargestellt) kann mit der Röhre a_1 verbunden werden, um die unzersetzte Soda mit der Flüssigkeit zu besprengen; b ist ein Rohr um die Flüssigkeit aus der Wanne a in die Konzentrationskessel zu leiten; e ist eine Galerie, von welcher aus man die Kammer B füllen und beobachten kann; f ist der Fussboden, auf welchem gewöhnlich die aus der Kammer D kommenden Produkte aufgenommen werden. Die in der Rinne F abfliessende Flüssigkeit, die aus den unlöslichen Natriumsalzen abtropft, kann in das Gefäss h_2 und von diesem mit der Chloratflüssigkeit in die Wanne a geleitet werden.

Dadurch, dass man die Chloratflüssigkeit mehrere Male hintereinander durch die Sodafüllung der Kammer D hindurchfliessen lässt, kann man eine Soda verwenden, welche einen schwachen Grad von Hydration besitzt. Nach einer solchen Arbeitsmethode erzeugt man eine um so viel stärkere Flüssigkeit, woraus hervorgeht, dass verhältnismässig die Menge des in der Kammer D

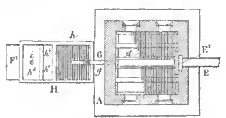


Fig. 6. Horizontalschnitt durch einen Absorptionsturm in der Ebene 3—3 der vorigen Figur.

zurückgelassenen unlöslichen Chlornatrium grösser geworden ist. Die Kosten der Konzentration sind auf diese Weise verringert und ebenso ist die Menge der Salze, welche man gewöhnlich aus den Konzentrationskesseln abscheiden muss, vermindert.

Die Oeffnungen C_1 C_2, welche durch Glasfenster geschlossen werden können, gestatten sowohl ein Ueberwachen des Prozesses als auch die Einführung eines Werkzeugs, um die zusammengebackenen Sodamassen zu zerschlagen. Durch die Oeffnungen C_2 kann der Arbeiter die Aushilfsstäbe C regulieren; d_4 sind ähnliche verglaste Oeffnungen zur Besichtigung der Kammer d_1; durch sie kann man das Chlornatrium, welches bis zu dem Gitter d gelangt sein kann, entfernen.

In dem Absorptionsturm kann man gewöhnliche Sodakristalle verwenden oder man kann die Soda auf folgende Weise präparieren.

Um wasserige Soda zu erhalten, kann man die verdunnte Flüssigkeit verwenden, welche man erhält, wenn man das Chlorat wäscht um es von dem Salz zu befreien. Diese Soda

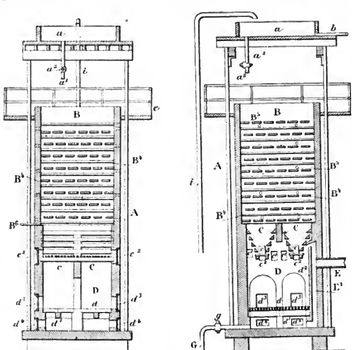


Fig. 7 und 8. Zwei aufeinander senkrechte Vertikalschnitte eines den Fig. 4 und 5 entsprechenden Apparates zur Herstellung von Kaliumchlorat.

wird dann in Mühlen zerkleinert (meules de champ) und ungefahr in dem Verhältnis von 100 Teilen mit 100 bis 150 Teilen schwacher Flüssigkeit gemischt, worauf man die Mischung bei Seite bringt und fest werden lässt.

Die Menge Wasser, welche angewendet wird, kann verschieden sein. Nimmt man nur wenig Wasser, so geht die Reaktion langsam vor sich und man braucht dann einen grösseren Absorptionsraum. Die daraus sich bildenden Chloratflussigkeiten sind gleichwohl starker an Chlorat und enthalten verhältnismässig weniger Chlornatrium. Wendet man ein schwächeres Hydrat von Soda an, so ist es ratsam, dass man einen Teil der Chloratflussigkeit zweimal durch die Soda in der Absorptionskammer B hindurchleitet.

Das aus der Kammer D herausgenommene Salz kann man, nachdem man es hat abtropfen lassen, in eine Zentrifuge leiten, in die Dampf oder warmes Wasser eingeführt wird. Die Salzniederschläge, die durch die Konzentration der Chloratflussigkeit erhalten werden, werden mit der nicht konzentrierten Chloratflüssigkeit bei der Entladung mit herausgezogen; man lässt sie abtropfen, dann kann man sie, um das darin enthaltene Chlorat auszuziehen, auf dieselbe Art behandeln, wie das aus der Kammer D gezogene Salz.

Anstatt einen Absorptionsapparat zu verwenden, wie er oben beschrieben worden ist, kann ich auch eine Reihe von Gefässen oder Kammern B_1 Fig. 9 und 10 aufstellen, durch welche man das Chlor nacheinander hindurchgehen lassen kann, bis das ganze Chlor, welches nutzbar gemacht werden kann, absorbiert ist. Diese Kammern B_1 sind mit verkitteten Verbindungen K für die Gase versehen, sodass, wenn der Inhalt einer dieser Kammern genügend gechlort ist, die gechlorten Produkte herausgenommen werden können. Man füllt sie dann mit frischen Rohmaterialien und schliesst sie als letzte an die übrigen Kammern an. Man kann die Kammern mit Fächern oder anderen Vorrichtungen ausrüsten, welche den Zweck haben sollen, die der Einwirkung des Chlors ausgesetzte Oberfläche zu vergrössern, man kann aber auch irgend eine andere von den zahlreichen verschiedenen Anordnungen dieser Absorptionskammern wählen. In Fig. 6 habe ich die Kammern dargestellt, die mit einem falschen Boden oder Gitter B_2 versehen sind, auf welchem die zu behandelnden Materialien ruhen. Das Chlor dringt durch die Oeffnung k in den Raum B_3 ein, und nachdem es durch die Soda hindurchgeströmt ist, tritt es durch die Oeffnung k_1 wieder heraus und durch das Verbindungsrohr K gelangt es in die nächstfolgende Kammer der Reihe. Die gechlorten Produkte können aus einem der Behälter in den nächsten gepumpt werden.

Wie ich schon weiter oben bemerkt habe, finde ich, dass das Natriumkarbonat zu dem Zwecke, zu welchem ich es bestimme, die geeignetste Form ist, aber man wird begreifen, dass auch die kaustische Soda oder das Natriumbikarbonat Verwendung finden können.

Indem ich mich jetzt auf die Figuren 4 und 8 beziehe, kann ich bemerken, dass es bei der Fabrikation des Kaliumchlorats kost-

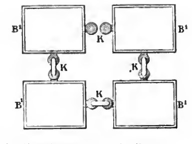


Fig. 9 und 10. Vertikalschnitt und Plan von den Absorptionsturm ersetzenden Kammern.

spielig sein würde, Kaliumkarbonat in ähnlicher Weise zu verwenden, wie ich sie weiter oben bei der Anwendung des Natriumkarbonats zur Fabrikation des Natriumchlorats beschrieben habe. Aus ökonomischen Gründen ziehe ich daher vor, ein Kalisalz so rein als möglich zu verwenden und zwar ein möglichst billiges. Was meiner Meinung nach sich am besten zu diesem Zwecke eignet, ist das Chlorkalium, welchem man Magnesia oder gelöschten Kalk ungefähr in den Verhältnissen beimengt, wie es durch die Theorie angezeigt erscheint.

Die Mischung von Chlorkalium und gelöschtem Kalk oder Magnesia wird in derselben Weise, wie vorher beschrieben, dem Chlorierungsprozess unterworfen und in einem Apparat, der dem obigen ähnlich ist. An Stelle des Chlorkaliums kann auch das Kaliumsulfat verwendet werden, wenn man es leicht erhalten kann.

Bei der Herstellung des Kaliumchlorats unter Anwendung von gelöschtem Kalk oder Magnesia ist es wegen der teigigen und undurchdringlichen Beschaffenheit der zu behandelnden Materialien notwendig, die Kammer B mit einer gewissen Zahl von horizontalen Fächern B_4 auszurüsten oder mit anderen Einrichtungen zu versehen, die denselben Zweck erfüllen; in den Wänden der Kammern müssen Oeffnungen B_5 gelassen werden, durch welche man den Prozess im Innern überwachen und die Materialien umrühren kann. Diese gehen über die prismatischen Querstäbe C_1 und werden, indem sie von diesen herunterfallen, der Einwirkung des Chlors ausgesetzt in der Weise, wie sie an der Hand der Figuren 4, 5 und 6 beschrieben worden ist. Das Chlorat wird auf den Rost d geleitet. Es bleibt zum grossen Teil in der Kammer D unlöslich, während das löslichere Chlorcalcium in den Behälter H fliesst, wo der Ueberschuss von Chlor, der in der Lösung enthalten ist, von dem Kalk, der zu diesem Zwecke in der Abteilung h untergebracht ist, absorbiert wird. Der Kalk kann durch irgend welche

Mittel in beständiger Bewegung erhalten werden. Die Lösung von Calciumchlorür, sowie das ganz darin enthaltene Chlorkalium können aus der Abteilung h_2 des Behälters H in den Behälter a hinübergepumpt und von da durch die in der Kammer B enthaltenen Materialien geführt werden, wo sie von neuem der Einwirkung des Chlors unterworfen werden. Die Lösungen von Calciumchlorür oder Magnesiumchlorür werden so stärker gemacht und die Menge des in der Kammer D untergebrachten Chlorats ist sehr viel grösser geworden.

Es ist bisweilen angebracht, das Chlor anzufeuchten und die Rohmaterialien auf eine höhere Temperatur zu bringen, um die Reaktion zu beschleunigen. Zu diesem Zwecke kann man an irgend einer geeigneten Stelle der Kammer B (z. B. in B_6) einen Dampfstrom einführen. Wenn, wie eine plötzliche Absorption des Chlors zeigt, die Temperatur zu hoch ist, kann man die Masse durch geeignete Kühlvorrichtungen irgend welcher Art oder dadurch, dass man Luft oder ein anderes Gas diluant einleitet, abkühlen.

Das chlorsaure Kalium bleibt, da es das am schlechtesten lösliche Salz ist, wenigstens zum grösseren Teile in der Kammer D, von wo es herausgezogen und in die untere Kammer F gebracht wird, während das Calciumsalz, das darin enthalten ist, daraus durch Auslaugen mit Eis oder sehr kaltem Wasser herausgezogen werden kann. Das Kaliumchlorat lässt man dann praktisch im reinen Zustande (mit Ausnahme der unlöslichen Salze, welche es enthalten kann); dieses Chlorat kann nachher durch irgend einen der bekannten Stoffe gereinigt werden.

Die Art und Weise, wie die teilweise und gesonderte systematische Auslaugung angewendet wird, kann je nach der relativen Löslichkeit der Chlorate und der Nebenprodukte, mit welchen diese Chlorate oder irgend eines von ihnen gemischt sind, sehr verschieden sein. Ist das Chlorat das leichter lösliche Salz, wie das bei der Herstellung des Natriumchlorats der Fall ist, so lasse ich die Lauge nur in unzureichender Menge durch eine Reihe von Gefässen oder durch einen sehr tiefen Behälter, der von gechlorten Produkten angefüllt ist, hindurchgehen. Die Flüssigkeit muss also durch eine sehr dicke Schicht von Materialien hindurchgehen und auf diese Weise wird das leichter lösliche Chlorat aufgelöst, während die weniger löslichen Stoffe in nicht gelöstem oder niedergeschlagenem Zustande zurückbleiben. In dem Falle, wo man Natriumchlorat herstellt, geht das überschüssige Chlor, welches am Ende der erstmaligen Auslaugung in der Lösung enthalten ist, durch die im Behälter H befindliche Soda und auf diese Weise wird die Lösung noch mehr bereichert. Je öfter man die Flüssigkeit durch die in den Kammern enthaltenen Materialien hindurchschickt, um so reicher wird sie an Chlorat, während ein grosser Teil des Chlorürs, welches aufgelöst worden ist, sich niederschlägt, sodass die Lösung reicher an Natriumchlorat wird, indem sie nur eine verhältnismässig kleine Menge Kochsalz enthält.

Handelt es sich um Kaliumchlorat, so wird die Lösung reicher an Calciumchlorür, während das erstere unlöslich bleibt. Das Auslaugen und das Chloren, wie es bis jetzt beschrieben worden, können bei einer höheren Temperatur vorgenommen werden, aber ich glaube, dass es im grossen ganzen nicht vorteilhaft ist, die Kammern zu heizen, wenn man Natriumchlorat fabriziert. Die Temperatur darf nicht so weit getrieben werden, dass viel Sauerstoff frei wird. Die letzten Spuren des in dem ungelösten Chlornatrium zurückbleibenden Chlorats entferne ich durch geeignete Mittel.

Das in der Lösung befindliche Natriumchlorat, welches man in der früher angeführten Weise erhält, wird durch Konzentration raffiniert. Die Mutterlauge oder die Salze, welche aus ihr hervorgehen, werden in die Auslaugebottiche wieder zurückgebracht. Das Kaliumchlorat ist, wie schon weiter oben erwähnt, weniger löslich als das Calciumchlorür oder Magnesiumchlorür, welche in den während der Fabrikation erhaltenen gechlorten Produkten anwesend sind. Um dieses Kaliumchlorat abzuscheiden, wende ich die oben beschriebene teilweise und gesonderte systematische Auslaugung vor. Auf Grund seiner geringeren Löslichkeit bleibt dasselbe zum grossen Teil in ungelöstem Zustande und ein grosser Teil des aufgelösten schlägt sich wieder nieder in dem Masse als sich die Flüssigkeit mit Calcium- oder Magnesiumchlorür sättigt. Die Löslichkeit des Kaliumchlorats vermehrt sich schnell mit Erhöhung der Temperatur und aus diesem Grunde können die Auslaugebottiche, um das chlorate de potasse in ihnen zurückzubehalten, ebenso wie ihr Inhalt kalt gehalten werden entweder durch Zuhilfenahme geeigneter Kühlvorrichtungen oder dass man an Stelle des Wassers beim Auslaugen Eis nimmt.

Das Kaliumchlorat, welches in ungelöstem Zustande bleibt, enthält Verun-

reinigungen. Um diese letzteren abzuscheiden, lasse ich dasselbe in heissem Wasser auflösen und die Verunreinigungen scheiden sich aus. Ich lasse die Lösung krystallisieren und benutze die Mutterlauge zum Auslaugen neuer gechlorter Produkte.

Um die teilweise und gesonderte systematische Auslaugung auszuführen, beschränke ich mich durchaus nicht auf irgend eine besondere Methode, um die gechlorten Produkte und die Auslaugeflüssigkeit zusammenzubringen. Wenn diese gechlorten Produkte porös genug sind, wasche ich durch Filtrieren und wenn sie praktisch undurchdringlich sind, führe ich aufeinanderfolgende Waschungen aus und lasse die nicht gelösten Salze sich niederschlagen. Ich benutze die Flüssigkeit eines dieser Auslaugebottiche, um die in einem anderen vorher gefüllten Bottiche enthaltenen gechlorten Produkte zu waschen; und auf diese Art löse ich das löslichere in grösserer Menge auf, indem ich gleichzeitig den Niederschlag der weniger löslichen Salze bewirke.

Die eben beschriebenen Methoden sind hier nur als Beispiele gegeben. Dieselben Methoden können auch bei der Herstellung anderer Chlorate, z. B. des Calcium-, Magnesium- und Baryumchlorats benutzt werden. Um an Brennmaterial zu sparen, wende ich

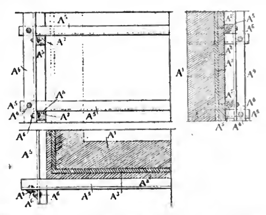


Fig. 11, 12 und 13. Teilweiser Aufriss, Horizontal- und Vertikalschnitt einer vereinfachten Turmkonstruktion.

die Mutterlaugen an, welche bei der Krystallisation der vorangegangenen Füllungen von Chlorat zurückbleiben, um das zur Bildung des wässerigen Natrium-Magnesium-Calciumkarbonates oder des wässerigen Karbonates irgend eines anderen der früher genannten Rohstoffe notwendige Wasser zu liefern, bevor ich diese Materialien dem Chlorierungsprozess unterwerfe.

Man wird begreifen, dass die hier beschriebenen Methoden zur Verwandlung der Soda und Pottasche umgekehrt werden können, wenn die Kosten für die Materialien für ein solches umgekehrtes Verfahren günstiger ausfallen. Das Chlornatrium wird dann mit Kalk gemischt und dann in Natriumchlorat umgekehrt, oder man kann wohl auch direkt Kaliumkarbonat mit Chlor behandeln, um Kaliumchlorat herzustellen.

In den Figuren 11 bis 13 habe ich eine praktische Methode, wie der Absorptionsturm oder die Absorptionskammer zu konstruieren und zu armieren ist, veranschaulicht. Eine gemauerte Wand A_1 ist von Schiefertafeln A_2 umgeben, der Raum zwischen der Mauer und dem Schiefer ist mit Cement A_3 ausgefüllt. Die Armatur ist durch Winkeleisen A_4 A_5 gebildet, die durch Schraubenbolzen A_6 aneinander befestigt und am besten so angeordnet sind, wie es die Figuren 11 und 12 anzeigen; die Winkeleisen A_4 werden über die Schieferwand gelegt und die Winkel mit Cement A_7 ausgefüllt. Man erhält auf diese Weise ein sich fest an die Schieferplatten anlegendes Gerüst.

In einem in Paris am 2. Juni 1896 erteilten Patent No. 256872 nehme ich kurz folgende Verbesserungen für mich in Anspruch:

1. Bei der Fabrikation der Chlorate die Methode, welche darin besteht, dass die Rohmaterialien in Krystall- oder in anderer

Form der Einwirkung des Chlors und gleichzeitig einer Auslaugung unterworfen werden, wodurch die leichter löslichen Salze aufgelöst werden, während die weniger löslichen Salze in ungelöstem Zustande zurückbleiben.

2. Bei der Fabrikation des chlorate de soude folgende Behandlung, welche darin besteht, dass wässeriges carbonate de soude in Gegenwart von Chlor einer Auslaugung unterworfen wird, durch welche das lösliche Material, das Chlorat, aufgelöst wird, während das weniger lösliche chlorure de sodium ungelöst zurückbleibt.

3. Bei der Fabrikation des chlorate de potasse die Behandlung einer Mischung von chlorure de potassium und von gelöschtem Kalk oder magnésie hydratée durch Auslaugen bei Gegenwart von Chlor, wodurch die löslichen Chlorüre aufgelöst werden, die unlöslichen Stoffe dagegen, die Chlorate, ungelöst zurückbleiben.

4. Bei der Herstellung der Chlorate durch Auslaugen der Rohmaterialien in Gegenwart von Chlor, die Anwendung eines Apparates (Fig. 4, 5 und 6), der eine Kammer B enthält und an dessen unterem Ende Querstäbe C angebracht sind; eine Kammer D, in welcher das unlösliche Salz sich absetzt, und ein Behalter H, in welchen die das Salz oder lösliche Chlorat enthaltende Lösung hinübergeleitet und das überschussige Chlor absorbiert wird und von welcher die Lösung weitergeleitet werden kann entweder in Konzentrationskessel oder zur Auslaugung neuer Sodafullungen.

5. Bei der Fabrikation der Chlorate durch Auslaugen der Rohmaterialien in Gegenwart von Chlor, die Anwendung eines Apparates (Fig. 7 und 8), der eine Kammer B enthält, die mit Fachern B_4 versehen ist und an deren unterem Ende sich Querstäbe C befinden; ferner eine Kammer D, in welche man Chlor einleitet und in der das unlösliche Salz, das Chlorat, sich abscheidet, und einen Behälter H, in welchen die das lösliche Salz, Calciumchlorür, enthaltende Lösung ubergeleitet wird, in welcher weiter das ganze freie Chlor absorbiert wird und von welcher die Lösung entnommen werden kann, um zum Auslaugen neuer Mengen von Rohmaterialien verwendet zu werden.

6. Bei der Fabrikation der Chlorate durch Auslaugen der Rohmaterialien in Gegenwart von Chlor die Anwendung einer Reihe von Kammern B die mit Verbindungsröhren K für die Gase versehen und so angeordnet sind und arbeiten, wie es in den Figuren 9 und 10 angegeben ist.

REFERATE.

Neue Mitteilungen über elektrolytische Herstellung von Zinküberzügen von Sherard Cowper-Coles. Aus einem Vortrag vor der Society of Engineers in London. (The Electrical Engineer 15, 466.)

Im Laut der Zeit waren die verschiedensten Elektrolyten versucht worden. Elsner arbeitete mit Chlorammoniumlösungen; auch Zinklactate wurden verwendet. Eine Lösung, aus welcher man schöne glänzende Niederschläge erhalten kann, besteht aus 125 g Zinksulfat vom spezifischen Gewicht 1,1770 (19 Prozent krystallisiertes Zinksulfat) und 15,5 g Ferrosulfat auf 4,5 Liter Wasser, (mit Bleianoden). Ferrosulfat oxydiert sich an der Luft zu Ferrisalz besonders bei Gegenwart freier Säure. Zwei Atome Eisen in Ferriform brauchen drei Moleküle Schwefelsäure zur Lösung, während Ferrosalz nur zwei Moleküle benötigt; auf diese Weise wird die freie Säure verbraucht. Der Elektrolyt ist während des Prozesses in der Regel rotbraun gefärbt. Die gelbliche Färbung einer frisch bereiteten mit Ferrosulfat versetzten Zinksulfatlösung rührt von suspendiertem Ferrihydroxyd her; die Lösung behält auch nach dem Filtrieren die gleiche Färbung. Durch Zusatz von Ammoniak erhält man einen Niederschlag von rostbraunem Hydroxyd und mit Ferricyankalium einen tiefblauen Niederschlag. Ferricyankalium fallt Ferrosalze nicht aber Ferrocyankalium gibt einen Niederschlag von Berlinerblau. Der an der Kathode freiwerdende Wasserstoff führt das gelbe Ferrisulfat in grünes Ferrosulfat über und der an der Anode freiwerdende Sauerstoff bewirkt die Bildung basischer Salze; etwas Eisen wird auch in Peroxyd übergeführt. Eine gesättigte Zinksulfatlösung bei 10° C (Dichte 1,422 und 2786,5 g $ZnSO_4 + 7H_2O$ auf 4,5 l) hat einen spezifischen Widerstand von 33,7 Ohm und in halb gesättigtem Zustande (Dichte 1,27 und 1393,3 g $ZnSO_4 + 7H_2O$ auf 4,5 l) den spezifischen Widerstand von 28,5 Ohm, was zugleich den Minimalwert vorstellt.

In jüngster Zeit wurden Versuche gemacht, Zink aus ortho-, meta- und paraphenolsulfosauren Lösungen abzuscheiden.

Siemens & Halske wollen nach einem neuen Patente die Bildung von Zinkschwamm bei der Elektrolyse, welche in der Einwirkung von freiem Wasserstoff auf Zinkhydrid Zn H_2 ihre Ursache haben soll, verhindern durch Vermischen der neutralen oder schwach sauren Zinksulfatlösungen mit freien Halogenen oder solchen anorganischen oder organischen Halogenverbindungen (unterchlorige oder unterbromige Säure oder Glycolchlorhydrine), welche bei Reduktion ihr Halogen an nascierenden Wasserstoff abgeben.

Kiliani in München, der zuerst den Einfluss der elektromotorischen Kraft bei Trennung von

Metallen erkannte, fand, dass bei der Elektrolyse einer Zinksulfatlösung von 1,33 spez. Gew. mit Zinkelektroden die Gasentwicklung am stärksten war bei einem schwachen Strome und ganz aufhörte, wenn auf einem cm^2 Elektrodenoberfläche drei Milligramm Zink in der Minute niedergeschlagen wurden. Bei Verwendung einer 10prozentigen Lösung war der Niederschlag am besten mit einem Strome der von 4 mg bis auf 0,2 mg pro cm^2 und Minute abnahm. Aus sehr verdünnten Lösungen wird das Zink immer als Schwamm unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung gefällt; mit einem starken Strome war der Niederschlag sehr fest. Mit einem schwachen Strome wurde aus einer einprozentigen Lösung auch bei 17 Volt Zinkoxyd gefällt, wenn nur 0,0755 mg Zink in der Minute auf den cm^2 Elektrodenoberfläche niedergeschlagen wurden. Nach demselben Forscher sind zur Zersetzung von Zinksulfat 2,35 Volts erforderlich.

Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron zu den Elektrolyten empfiehlt sich nicht, da das an der Anodenoberfläche gebildete Zinkoxyd in Aetzalkalien unlöslich ist.

Eine Lösung von Cyankalium und Cyanzink ist auch nicht verwendbar sowohl in Folge der Kostspieligkeit als auch wegen der Unlöslichkeit der Anode.

Ein schöner Zinküberzug wird nur schwer aus Lösungen von Chlorzink und aus dem geschmolzenen Salz erhalten. Die Hauptschwierigkeit einer technischen, elektrolytischen Reduktion von Zink liegt in der Eigenschaft des Zinks, wenn die Elektrolyse einige Zeit in Gang gewesen ist, in Schwammform auszufallen. Bei der Analyse eines Zinkschwammes aus einer Zinksulfatlösung, die ein wenig Ferrosulfat enthielt, ergaben sich folgende Resultate:

	Prozente
Metallisches Zink	2,90
Zinkoxyd	63,50
Gesamtzink als Oxyd	67,10

	Prozente
Zinkoxyd	63,53
Zink	2,90
Schwefelsäureanhydrid	10,05
Kieselsäure	1,05
Kupferoxyd	0,80
Bleioxyd	0,07
Thonerde	1,20
Eisenoxyd	0,60
Kalk	0,45
Chlor, Kohlensäure	Spuren
Feuchtigkeit, Organisches (aus der Differenz)	19,35
	100,00

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Abschwächung der Reaktionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors. — Alf Sinding-Larsen in Christiania. D. R. P. 99767.

Bekanntlich kann das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor nicht vorteilhaft zur Darstellung von Chlorkalk verwendet werden, was nach den Untersuchungen des Erfinders auf eine grössere Reaktionsfähigkeit solchen Chlors gegenüber dem auf chemischem Wege gewonnenen zurückzuführen ist, die das Chlor in den Stand setzt, aus dem Kalk Sauerstoff auszutreiben:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO + 2HCl + O = CaCl_2 + H_2O + O.$$

Diese veränderte Wirkungsweise des elektrolytisch gewonnenen Chlors kann, wie gefunden wurde, durch Erhitzen des Gases auf eine hohe Temperatur (700 bis 800°) beseitigt werden. Das Gas wird zunächst durch einen Trockenapparat, dann durch erhitzte Röhren oder eine Heizkammer und schliesslich durch einen Kühlapparat geleitet.

Doppelpolige Elektroden. — Karl Kellner in Hallein. D. R. P. 99880.

Die doppelpoligen Elektroden bestehen aus Drähten, Streifen oder Bändern *a* aus Platin, welche eine undurchlässige Wand oder Platte *b* aus nichtleitendem Stoffe so durchdringen, dass ihre Spitzen oder Kanten frei vorstehen. Bei der Verwendung der neuartigen Elektroden stehen also keine leitenden Flächen (wie bei den bisher bekannten doppelpoligen Elektroden, auch denen der englischen Patentschrift 20214 vom Jahre 1892), sondern leitende Spitzen oder Kanten einander gegenüber, so dass erstens eine Spitzenwirkung für die Stromleitung eintritt, wodurch mit einer hohen Stromdichte gearbeitet werden kann, zweitens die sich entwickelnden Gase abgelenkt und drittens die schädlichen Reduktionswirkungen und andere Nebenreaktionen auf ein Minimum herabgedrückt werden. Ebenso werden die Uebelstände dünner, in oder zwischen



Fig. 14.

Rahmen gespannter Platinfolien beseitigt, welch' letztere erfahrungsgemäss an einzelnen Stellen reissen, wodurch infolge des Aneinanderliegens der an den Rissstellen gebildeten Lappen zwischen den benachbarten Elektroden schädliche Kurzschlüsse hervorgerufen werden.

Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. — Gustav Platner in Witzenhausen a. d. Werra. D. R. P. 99950.

Die Depolarisationsmasse besteht aus chlorsauren Salzen in Verbindung mit einem Metallsuperoxyd, wie Mangan- oder Bleisuperoxyd, oder mit Mischungen, aus denen sich das Superoxyd bildet. Der Masse können Metallsalze zugesetzt werden, welche leicht in basische Salze übergehen, wie Zinn-, Eisen-, Chromsalze und dabei eine die Chlorate zersetzende Säure abgeben.

ALLGEMEINES.

Preisaufgaben. Die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie stellt zwei Preisaufgaben. Die erste derselben betrifft eine Arbeit, die der Entwicklung der Elektrochemie in der Schweiz von Nutzen sein soll. Die Wahl des Themas ist dem Bewerber überlassen. Da sich die Elektrochemie in der Schweiz sehr stark entwickeln kann, so wäre es besonders wertvoll, entweder neue Produkte auf elektrotechnischem Wege herzustellen oder Methoden zu finden, um bereits bekannte Produkte vorteilhaft elektrochemisch zu erzeugen oder auch bereits bekannte elektrochemische Verfahren zu verbessern, oder endlich neue Verwendungsmethoden zu finden für Produkte, die elektrochemisch hergestellt werden. Ein weiteres Thema wäre: Vergleichende Prüfung des Elektrodenmaterials oder der Diaphragmen. Die Bewerber sind verpflichtet, vor Angriffnahme ihrer Arbeit sich mit dem Preisgerichte zu verständigen, zwecks gemeinsamer Vereinbarung des Arbeits-Programms. Allfähige Bewerber haben sich bis 1. Mai 1899 zu melden. Für die Beantwortung dieser Preisfrage ist eine Gesamtsumme von 2000 Fr. zur Verwendung für einen oder mehrere Preise ausgesetzt. Die Bewerbung steht jedem Schweizer oder Ausländer zu, und es können die Schriften deutsch oder französisch abgefasst sein. Dieselben sind bis zum 1. Mai 1900 an den Präsidenten der Gesellschaft, Herrn Dr. H. Schäppi in Mitlödi, einzusenden. Die einlaufenden Lösungen bleiben das Eigentum ihrer Verfasser und können von diesen in beliebiger Weise verwertet werden; die Gesellschaft behält sich bloss das Recht vor, die preisgekrönten Arbeiten ihren Mitgliedern durch Druck oder in sonst geeignet erscheinender Weise zu Kenntnis zu bringen. Als Preisrichter haben sich bereit erklärt zu fungieren die Herren Professoren G. Lunge, Stodola, Lorenz und Gnehm vom eidg. Polytechnikum; Dr. Nourrisson, Vallorbes; O. Neher, Mels; F. Reverdin, Genf; Dr. Geigy, Basel; Dr. H. Schäppi, Mitlödi; Dr. A. Landolt, Zofingen, und C. Weber-Sulzer, Winterthur. — Allfällige weitere Auskunft erteilt der Vorstand der genannten Gesellschaft.

Reinigung von Leitungswasser durch Ozon. Vor etwa zwei Jahren wurde ein von Baron Tyndal erdachtes Verfahren erwähnt, reines Trinkwasser durch den elektrischen Strom vermittels der durch denselben veranlassten Ozonentwickelung zu schaffen. Neuerdings konnten wir dann berichten, dass man in St. Maur bei Paris eine Anlage beabsichtigt, die auf solche Weise das Seine-Wasser, an sich ein wahrer Gifttrank, reinigen und als Trinkwasser benutzbar machen soll. Jetzt berichtet der »Elektricien«, dass der belgische Hafen und Badeort Blankenberghe bereits in allernächster Zeit mit ozonisiertem Trinkwasser versehen sein wird. Die Beschreibung der Anlage verdient eine Wiedergabe. Das Wasser wird dem Kanal von Brügge entnommen und mag auch zunächst bedenklich genug sein. Bei dem Orte Schoorehrugghe wird es vorerst in eine Senkgrube geleitet, von der es durch eine Rotationspumpe in einen Behälter getrieben wird, um von dort in zwei Zylinder zu gelangen. Aus diesen Zylindern fliesst das Wasser, nachdem es durch Zusatz einer genau bestimmten Menge von Karbolsäure desinfiziert ist, in drei Filter, die aus Seesand mit abwechselnden Lagen von Kies und Kohle zusammengeschichtet sind. Aus jedem Filter fliesst das schmutzige Wasser durch einen Schlauch bei Seite. Das filtrierte Wasser gelangt dann in einen zweiten Behälter, aus dem es durch eine Zentrifugalpumpe zu den eigentlichen Sterilisatoren geführt wird, wo ein elektrischer Strom von 1000 Volt Spannung in dem Wasser Ozon erzeugt und durch dieses die Bakterien darin vernichtet, worauf das Wasser rein und gesund geworden ist.

Bogenlampen-Kohlenstifte sollen so gut wie gar keine Verbrennung erleiden und ein äusserst intensives Licht ergeben, wenn zu deren Herstellung eine Masse aus feinstem Retortengraphit und einem Zusatz von etwa 10 pCt. Siliciumcarbid (Kieselkohlenstoff, Karborundum) verwendet wird. Die Kohlen können jedoch auch als hohle Stifte gewöhnlicher Zusammensetzung gestaltet sein und nur einen inneren Kern aus Karborund erhalten. Da das letztere Präparat nur mit Hilfe eines sehr kräftigen elektrischen Lichtbogens dargestellt werden kann, so ist seine Verflüchtigung oder Oxydation bei der Anwendung für Dochtkohlen nicht möglich. Weil das Siliciumcarbid jedoch den Strom nicht leitet, ist die Beigabe von Kohlenstoff unbedingt erforderlich.

Einen Selbstverkäufer für Elektrizität, welcher dazu dienen soll, gegen Entgelt auf eine gewisse Zeit Strom zu liefern, wie z. B. zur Treppenbeleuchtung, Beleuchtung von Hotelzimmern etc. hat Conrad Hahn in Königsberg i. Ostpr. patentiert erhalten. Die eingeworfene Münze gelangt nach einer Mitteilung von Richard Lüders in Görlitz in eine Art kleinen Fahrstuhl, senkt sich mit diesem abwärts, so dass ein am Fahrstuhl fester Arm einen Kontakt schliessen kann und wird, unten angelangt, durch Kippen aus dem sie aufnehmenden kleinen Behälter entfernt. Dieser kippt sofort nach Auswurf der Münze zurück und wird nun durch ein jetzt überwiegendes Gegengewicht in die Anfangslage zurückgeführt, wobei er den Kontakt wieder öffnet. Die Grösse der Abwärtsbewegung des Behälters und ihre Geschwindigkeit lässt sich leicht regeln, und somit kann die Brenndauer der Lampen genau den lokalen Verhältnissen bezüglich des Strompreises angepasst werden.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Graetz, Prof. Dr. L. Die Elektrizität und ihre Anwendungen. Ein Lehr- und Lesebuch. Mit 490 Abbildungen. Siebente vermehrte Auflage. Stuttgart 1898. Verlag von J. Engelhorn. Preis M. 7 —.

Es dürfte wohl kaum ein Werk über Elektrizität geben, welches sich einer grösseren Beliebtheit erfreut, als das nunmehr in siebenter Auflage vorliegende von Graetz. Und mit Recht! Die Einteilung des Stoffes, die Klarheit und Deutlichkeit der Sprache, die so verständliche und doch streng wissenschaftliche Art der Darstellung vereinigen sich zu einem vollkommenen Ganzen. Die neueste Auflage ist in vielen Teilen durch Abbildung und Beschreibung neuer Apparate ergänzt und somit auf den Standpunkt der Jetztzeit fortgeführt. Im übrigen ist von ihr nur zu sagen, dass sie sich ihren Vorgängerinnen in jeder Hinsicht würdig anschliesst und das ist wohl die beste Empfehlung, die wir ihr mit auf den Weg geben können. Möge sie sich ebenfalls recht viele Freunde erwerben!

Bermbach, Dr. W., Oberlehrer. **Elektrizitätswerke, elektrische Kraftübertragung und elektrische Beleuchtung.** Gemeinverständliche Darstellung nebst einem Nachtrage: Die Nernst'sche und Auer'sche Erfindung. Mit 64 Abbildungen. Wiesbaden. 1898. Verlag von Lutzenkirchen & Bröcking. Preis Mk. 2.

Paweck, Dr. Heinrich. Die elektrolytische Einrichtung an der k. k. Bergakademie in Leoben. Mit einer Tafel. Leoben 1898. K. k. bergakademische Buchhandlung Ludwig Nüssler.

Hadfield, R. A. Member of Council vor dem: »Institut du fer et de l'acier« vereinigt in Brüssel im Jahre 1897. **Historisches über den Gussstahl.** B. Huntsmann Stahl. Vertretung: Schmidt & Clamens in Frankfurt a. M.

Jacobsen. Neuere Nutzanwendungen des elektrischen Stromes für chemisch-präparative Zwecke. Vortrag in »Berichten der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft«. VIII. Heft 3. Berlin 1898. Verlag von Gebr. Borntraeger.

A. E. G. Glühlampen. Berlin. Herausgegeben von der »Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft«.

Kaiserling, Dr. C. Praktikum der wissenschaftlichen Photographie. Mit 193 Figuren und 4 Tafeln. Berlin 1898. Verlag von Gustav Schmidt (vormals Robert Oppenheim). Preis M. 8,—, Gebunden M. 9,—.

Es giebt wohl heutzutage keinen Zweig der angewandten Naturwissenschaft mehr, welcher sich nicht mit der Photographie zu wissenschaftlichen Zwecken bedienen müsste, und so ist es heutzutage auch für jeden wissenschaftlich oder praktisch in irgend einem Fache der Naturwissenschaft thätigen Forscher unbedingt nötig, sich mit den Methoden der wissenschaftlichen Photographie, mit ihrer Ausübung und Anwendung vertraut zu machen. Leider verschliesst man sich dieser Notwendigkeit noch in viel zu hohem Masse. An den meisten Universitäten sowie technischen Hochschulen wird ein Kursus über wissenschaftliche Photographie überhaupt nicht abgehalten, und dort, wo ein solcher abgehalten wird, ist der Besuch meistens ein recht schwacher. Von denjenigen, welche die wissenschaftliche Photographie selbst ausüben, sind eine grosse Anzahl reine Autodidakten, und zum Teil verzichtet man bei wissenschaftlichen Arbeiten infolge des Mangels an den nötigen Kenntnissen vielfach überhaupt auf eine photographische Thätigkeit und lässt statt getreuer photographischer Bilder lieber Zeichnungen durch einen wissenschaftlich meist gar nicht vorgebildeten Zeichner anfertigen, die dann auch weniger die Wirklichkeit als vielmehr dasjenige wiedergeben, was das Auge des Zeichners zu sehen glaubt.

Unter diesem Umstande ist das Erscheinen eines Werkes, wie das uns vorliegende, mit Freuden zu begrüssen und man kann wohl sagen, dass das Werk selbst dazu angethan ist, einem lang empfundenen Bedürfnisse abzuhelfen. Dasselbe behandelt in ausführlicher Darstellung in 9 Kapiteln das Licht und seine Wirkungen, den Aufnahmeapparat, die Aufnahme, das Negativverfahren, das Positivverfahren, die Vergrösserung und Mikrophotographie, die Stereoskopie, die Verwendung der Röntgenstrahlen und die Photographie in natürlichen Farben und ihr Reproduktionsverfahren. Zahlreiche Abbildungen tragen wesentlich zur Erhöhung des Verständnisses bei und von der Höhe, bis zu welcher die wissenschaftliche Reproduktionstechnik heutzutage gediehen ist, geben die 4 beigelegten Tafeln ein ausserordentlich anschauliches Bild. Abgesehen von dem Werke, welches im allgemeinen schon für unsere engeren Fachgenossen viel Beherzigenswertes darbietet, dürfte besonders das Kapitel über die Röntgenstrahlen, welches mit grosser Ausführlichkeit behandelt ist, besonderes Interesse erregen und wir wollen nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, dass sich die Anschaffung dieses Werkes bei der Komplettierung jeder Bibliothek empfehlen dürfte.

Feldmann, C. P., Ingenieur. **Die elektrischen Transformationsmethoden.** Mit 31 Abbildungen.

Hummel, C., Ingenieur. **Ueber Motorelektrizitätszähler.** Mit 31 Abbildungen. Sammlung elektrotechnischer Vorträge. 1. Bd. 9. Heft. Stuttgart 1898. Verlag von Ferdinand Enke. Preis Mk. 1.

GESCHÄFTLICHES.

Unsere Leser machen wir auf die **Technische Hochschule zu Darmstadt** aufmerksam. Dieselbe gewährt eine vollständige wissenschaftliche und künstlerische Ausbildung für den technischen Beruf. In besonderen Abteilungen werden Architekten, Bau-Ingenieure, Kultur-Ingenieure, Maschinen-Ingenieure, Elektro-Ingenieure, Chemiker, Elektro-Chemiker und Apotheker ausgebildet; desgleichen in der allgemeinen Abteilung Lehrer für Mathematik und Naturwissenschaften, sowie Geometer. Auch Fabrikanten, Kunst- und Gewerbetreibenden ist die Hochschule zur Erlangung der erforderlichen Kenntnisse behilflich. Das akademische Studium an der Technischen Hochschule berechtigt zur Zulassung zur Staatsprüfung für Hochbau, Ingenieurwesen und Maschinentechnik in sämtlichen deutschen Staaten, welche solche Staatsprüfungen abhalten. Hinsichtlich der Vorprüfung und der ersten Staatsprüfung im Hochbau-, Ingenieurbau- und Maschinenbau-Fache besteht Gleichstellung und gegenseitige Anerkennung seitens der Königlich preussischen und der Grossherzoglich hessischen Landesregierung. Prüfung für Nahrungsmittel-Chemiker kann jährlich zwei Mal vor einer vom Grossherzoglichen Ministerium des Innern für die Hochschule ernannten Prüfungs-Kommission abgelegt werden. Für die Vorbereitung zum Gymnasial- und Real-Lehramt, soweit dieselbe Mathematik und Naturwissenschaften betrifft, gilt die Technische Hochschule zu Darmstadt als der Universität gleichstehend. Das neue elektrotechnisch-physikalische Institut, sowie das neue Hauptgebäude sind im Jahre 1895, das neue chemische und elektrochemische Institut im Jahre 1896 eröffnet worden. Alle diese Gebäude sind elektrisch beleuchtet durch eine eigene elektrische Centrale der Hochschule. Besonders ist noch hervorzuheben, dass durch die eingerichteten Herbst- und Osterkurse es ermöglicht ist, im Herbst oder zu Ostern mit dem Studium zu beginnen und somit ohne Zeitversäumnis nach je vier Semestern die Vorprüfung, und nach je acht Semestern die Hauptprüfung abzulegen.

Betonschornsteine mit Klammersteinmänteln hat sich die Firma Herrmann & Voigtmann, Chemnitz, äussere Dresdenerstr. 29 schützen lassen. Diese Schornsteine werden in der Weise hergestellt, dass die innere und äussere Schornsteinumgrenzung durch je einen verzahnten, aus Hakensteinen bestehenden Steinkranz hergestellt und zwischen die Steinumfassungen Beton eingebracht wird. Bei Schornsteinen, wo eine Isolierung nötig ist, kann diese einfach

dadurch erreicht werden, dass in die Betonschicht entsprechend geformte Schalbretter eingesetzt und dem Vorwärtsschreiten der Arbeit entsprechend mit hochgenommen werden. Wo die Schalbretter eingesetzt waren, entstand der gewünschte Luftisoliermantel.

Die Vorteile dieser aus Beton und Mauerwerk hergestellten Schornsteine liegen zunächst in der wesentlich grösseren Festigkeit; ausserdem sind diese Schornsteine infolge des grossen spez. Gewichts des Betons (2,4), bei gleichen Massen 10—15 pCt. stabiler als die gewöhnlichen Schornsteine. Ein weiterer bedeutender Vorteil liegt aber darin, dass die geschilderten Schornsteine erheblich billiger als die auf gewöhnliche Art hergestellten sind, weil der cbm Beton nur etwa 22 bis 25 Mk. kostet, während sich der Preis vom cbm Radialsteinmauerwerk je nach der Entfernung des Bauplatzes vom Steinwerk auf etwa 40—60 Mk. stellt.

Das **Technikum Mittweida**, ein unter Staatsaufsicht stehendes höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im 30. Schuljahre 1698 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist auch in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen etc. sehr wirksam unterstützt. Das Sommersemester beginnt am 18. April, und es finden die Aufnahmen für den am 21. März beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang März an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. Das Technikum Mittweida erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächsische Staatsmedaille.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 1. K. 14899. Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Georg Keutler, Zülpicherstrasse 4, und Ferd. Steinert, Göbenstrasse 12, Köln a. Rh.

Kl. 1. K. 15979. Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Zus. z. Anm. K. 14899. Georg Keutler, Zülpicherstr. 4, und Ferd. Steinert, Göbenstr. 12, Köln a. Rh.

Kl. 12. N. 4510. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Brom. M. Nahnsen, Magdeburg, Gr. Diesdorferstr. 5.

Kl. 21. C. 7363. Galvanische Batterie. Jules Cerpaux und Amédée Wilbaux, Brüssel.

Kl. 21. M. 15113. Sammlerelektrode. Ernst Merian, Brüssel, Rue de Paris 22.

Kl. 21. M. 14821. Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. Augustus John Marquand, Cardiff; Vertr.: L. Putzrath, Berlin W., Köthenerstrasse 34.

Kl. 21. K. 16905. Galvanisches Element mit zwei konzentrischen Zinkzylindern. Karl Koenig, Berlin N., Oranienburgerstr. 5.

Kl. 21. P. 9912. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. The Porous Accumulator Comp. Ltd., London, 24. Queen Victoria Street.

Kl. 40. S. 11274. Verfahren zum reduzierenden Schmelzen. Siemens & Halske, Akt.-Ges. Berlin, Markgrafenstr. 94.

Kl. 40. H. 20936. Verfahren der elektrolytischen Zersetzung von Carnallit. Dr. Emil Hilberg, Berlin, Schellingstr. 16.

Kl. 40. B. 22576. Vorrichtung zum Amalgamieren. Frau Leon Bloume geb. Marguerite Humbert, Paris.

Kl. 40. F. 11124. Verfahren zur Verarbeitung schwefelhaltiger Bleierze. Erminio Ferraris, Zürich; Vertr.: F. C. Glaser und L. Glaser, Berlin SW., Lindenstr. 80.

Erteilungen.

Kl. 40. 101177. Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere von Zink. Dr. C. Hoepfner, Frankfurt a. M., Grüneburgweg 103.

Kl. 40. 101326. Verfahren zur Darstellung von Beryllium. Dr. L. Liebmann, Frankfurt a. M., Bockenheimer Anlage 1.

Kl. 40. 101374. Verfahren zur Gewinnung der Alkalimetalle, sowie ihrer Oxyde und Cyanide. Dr. G. Wolfram, Rödelheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 75. 101296. Elektrolytischer Apparat insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten. M. Haas und Dr. F. Oettel, Aue i. S., Marktstr.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 103886. Spiralförmig gedrehter Zinkstab für galvanische Elemente. Jacob Stamm, Stuttgart, Rosenstr. 48.

Kl. 21. 104089. Sammlerplatte mit in den durch Längs- und Querrippen gebildeten Feldern befindlichen Stäbchen. Philipp Rodemich, Triberg.

Kl. 21. 104322. Elektrodenplatte mit schuppenartig über einander angeordneten Bleilamellen. Elektrizitäts-Gesellschaft Triberg G. m. b. H., Triberg.

Kl. 21. 104738. Luftdicht verschliessbares mehrzelliges Element. Heinrich Fischer, Heilbronn.

Kl. 21. 105045. Stromsammelplatte mit aktiver Masse, bestehend aus einer Anzahl dünner, gerauhter oder gelochter, mit aktiver Masse bestrichener Bleistreifen, die an ihren Enden mit geeigneten Bleistäben verlöthet werden. Erhard Goller, Nürnberg, Sulzbacherstrasse 109.

Kl. 40. 101131. Elektrischer Ofen mit heb- und senkbarer Bodenelektrode. C. Mayer, München, Brunastr. 8.

Kl. 48. 105394. Metallteile für Beleuchtungs-Gegenstände mit chemischen Gravüren. August und Jean Hilpert, Nürnberg.

Umschreibungen.

Kl. 40. 100975. Verfahren zur elektrochemischen Ablösung des Kupfers oder Nickels oder ihrer Legierungen von Eisen oder Stahl. Oberschlesische Eisenindustrie Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb. G., Gleiwitz.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 2. 1. Mai 1899.

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROMOTORISCHEN KRAFT GALVANISCHER ELEMENTE VON DEN THERMOCHEMISCHEN DATEN.

Von *Dr. Gustav Platner.* (Fortsetzung*).

Es sollen nunmehr die Vorgänge im Element selbst näher erörtert werden, zunächst die chemischen Prozesse. Durch chemische Umsetzungen kann in folgender Weise der Energieinhalt beeinflusst werden. Zunächst durch Aenderung des Volumens und der räumlichen Beziehungen zwischen Atomen und Molekülen. Hierbei kommt ausser dem äussern Druck noch in Betracht die Aenderung der Entfernung der Moleküle sowie der Grösse derselben respektive ihrer Wirkungssphären infolge einer Aenderung der Attraktionskräfte sowohl zwischen den Atomen als den Molekülen. Eine Aenderung des Aggregatzustandes ist häufig damit verbunden als Effekt derselben. Sodann findet eine Aenderung der lebendigen Kraft sowohl der Atome als der Moleküle statt. Als Facit dieser Prozesse erhält man eine gewisse Wärmemenge, die man als die Wärmetönung der chemischen Reaktion bezeichnet.

Es ist nun zu betrachten der Zustand vor und nach Ablauf der Reaktion. Zur Bestimmung dient die van der Waals'sche Gleichung:

$$\left(p+\frac{\alpha}{V^2}\right)(V-b)=\frac{1}{3}N m u^2 (1+\alpha t)=R.T.$$

Hierin bedeutet α Attraktionskraft der Moleküle V Volumen, p Druck b Summe der Wirkungssphären der Moleküle etc. Sofort muss auffallen, dass in der Gleichung die innere Energie nicht in entsprechender Weise berücksichtigt ist. Dieselbe stellt also den vollkommenen Ausdruck des Zustandes nicht dar. Das hat sich bei ihrer Anwendung auch alsbald gezeigt. Zunächst versagt sie auf den festen Aggregatzustand angewendet vollständig. Aber auch ausserdem zeigten sich häufig Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten. Es kann als feststehend angenommen werden, dass die Attraktionskraft α mit steigender Temperatur abnimmt, aber auch b ist nicht unveränderlich.

Es hat nun nicht an Bemühungen gefehlt, den Fehler zu verbessern. Völlig zum Ziele führen könnten dieselben aber deshalb nicht, weil man der Fehlerquelle nicht genügend auf den Grund gegangen ist.

Zwischen der Anziehung der Atome und der Moleküle kann eine wesentliche Differenz nicht bestehen, da Molekül nur eine Mehrheit von Atomen und die sog. molekularen Verbindungen und Polymerisationen einen Uebergang bilden. Die Anziehung der Atome ist

*) S. diese Zeitschr., Jahrg. V., Heft 9.

aber, ausser von ihrer lebendigen Kraft, noch von besonderer Beschaffenheit, also dem chemischen Charakter abhängig. Clausius hat dies auch schon berücksichtigt, indem er die Gleichung schreibt:

$$\left[P + \frac{d}{T(V+c)^2}\right](V-b) = R.\ T.$$

Die Grösse, welche den Wert der Attraktion ausdrückt, nämlich $\frac{\alpha}{V^2}$ hat er durch den Ausdruck $\frac{d}{T(V+c)^2}$ ersetzt, worin c eine für jedes Gas charakeristische Konstante darstellt. Der Beweis dafür, dass eine derartige spezifische Verschiedenheit existiert, liegt darin, dass die innere Energie nicht nur für jeden Stoff verschieden ist, sondern auch sich mit der Temperatur, wie sich aus der spez. Wärme ergiebt, in ungleichmässiger Weise ändert. Unter diesen Umständen ist es sachgemässer, die Grösse α als Funktion der inneren Energie, die sich mit der Temperatur ändert, aufzufassen, als dieselbe direkt, wie es Clausius gethan, von der Temperatur abhängig zu machen. Das Gleiche gilt für die Grösse b. Die Art der Abhängigkeit kann nur experimentell und für jeden Stoff besonders festgestellt werden. Vielleicht dürften sich besondere Beziehungen zum Atomgewicht ergeben, und damit zum periodischen System der Elemente.

Da, wie erwähnt, die innere Energie, in welcher die stoffliche, also chemische Verschiedenheit zum Ausdruck gelangt, sich ungleichmässig mit der Temperatur ändert, so folgt, dass auch die chemischen Eigenschaften sich entsprechend verhalten und sowohl die Wärmetönung als auch die chemische Affinität das Gleiche thun müssen. Ein einfaches Beispiel bildet die Auflösung, die ja auch ein chemischer Prozess in charakteristischer Weise von der Temperatur beeinflusst wird. Im allgemeinen wird eine Temperatursteigerung infolge Vermehrung der lebendigen Kraft der Atome chemisch zersetzend wirken. Sie kann nach dem Gesagten aber auch das Entstehen gewisser chemischer Verbindungen begünstigen, wie zahlreiche chemische Reaktionen auch lehren.

Ferner ist zu beachten, dass chemische endothermisch verlaufende Prozesse nur dann eintreten, wenn nebenher solche stattfinden, bei welchen eine entsprechend grössere Wärmemenge frei wird, so dass unter Abkühlung verlaufende chemische Reaktionen spontan nicht eintreten. Nicht das Gleiche gilt hinsichtlich des Aggregatzustandes. Es dürfte daher zu erwägen sein, ob bei galvanischen Elementen, die unter Abkühlung arbeiten, nicht Aenderungen des Aggregatzustandes zu berücksichtigen sind. Es ist nicht unmöglich, dass im Element die aus der chemischen Reaktion resultierende Energie völlig abgeleitet wird, dann muss die für die Aenderung des Aggregatzustandes nötige Wärmemenge der Umgebung entzogen werden. Ein ähnlicher Fall ist die Auflösung mancher Salze der Alkalien, wo die aus den hierbei stattfindenden chemischen Umsetzungen frei werdende Wärmemenge nicht zur Deckung der für die Aenderung des Aggregatzustandes nötigen Energie ausreicht und also Abkühlung eintritt.

Die Wärmetönung einer chemischen Reaktion giebt eben nur das Facit aus den Aenderungen der Energie. Wie viel auf äussere Arbeit, Aenderung des Aggregatzustandes und rein chemische Prozesse kommt, davon verrät sie nichts. Sie gilt auch nur für eine bestimmte Temperatur, eine bestimmte Konzentration und einen bestimmten Druck jede Aenderung eines dieser Faktoren muss auch sie ändern. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht nur im Bezug auf den Wärmeinhalt vorhanden, der sich aus der spez. Wärme in schon früher beschriebener Weise ergiebt, zu welchem Zwecke die spez. Wärme der einzelnen Komponenten und des Reaktionsproduktes berücksichtigt werden musste, sondern folgt auch aus der oben erwähnten Aenderung der Affinität mit der Temperatur, ist also eine doppelte.

Ich komme jetzt zu der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von den chemischen Prozessen im Element, und zwar zunächst im offenen Zustand. Nach dem Massenwirkungsgesetz tritt eine chemische Reaktion um so schwieriger ein, je grösser die Menge des bereits gebildeten Reaktionsproduktes ist. Man kann eine in entgegengesetzter Richtung verlaufende Reaktion supponieren, welche die ursprüngliche Wirkung mehr weniger neutralisiert. Wenn nun C die Konzentration des bereits gebildeten Reaktionsproduktes bedeutet, wobei unter Konzentration stets die in der Volumeneinheit vorhandene Menge in grm Molekülen ausgedrückt zu verstehen ist. Ferner dP die Spannungsänderung, welche der Konzentrationsänderung dC entspricht, so erhält man die Gleichung $\frac{dP}{dC} = -k\frac{1}{C}$, das heisst die Spannung ist eine Funktion der Konzentration, und nimmt um so mehr ab, je mehr diese zunimmt. k ist ein von der Natur des betreffenden chemischen Prozesses

abhängiger Proportionalitätsfaktor und daher nur für einen bestimmten Fall und bestimmte Bedingungen gültig. Durch Integration erhält man $-P = \int \frac{k}{C} \cdot dC = k \cdot lC + e.$ Zur Bestimmung der Integrationskonstante c beachte man, dass P zu Null wird, wenn das der jeweiligen Temperatur entsprechende Maximum der Konzentration Ct erreicht ist. Also $c = - klCt$. Unter Berücksichtigung des negativen Wertes des Differentialquotienten, weil die Spannung mit steigender Konzentration abnimmt, erhält man

$$P = k \cdot (lCt - lC) = k \cdot l \frac{Ct}{C}.$$

Da Ct von der Temperatur abhängt, und zwar meist in der Weise, dass mit steigender Temperatur stärkere Konzentrationen möglich sind, so ist auch P von der Temperatur abhängig. So wird von Zinksulfat bei 50° mehr als die Doppelte bei 100° fast die sechsfache Menge gelöst wie bei 0°. Es muss demnach die Temperatur auf ein Element, welches eine Lösung dieses Salzes enthält, einen entschiedenen Einfluss üben, falls er nicht durch irgend welche andern Faktoren neutralisiert wird.

An der Kathode des Elementes, es möge ein Daniell'sches sein, erhält man ebenso $P' = k' \cdot l \frac{C't'}{C'}$. Die Potentialdifferenz wird also $P - P' = K \cdot l \frac{C't}{C} - k' \cdot l \frac{Ct'}{C'}$

Wird der Strom nun geschlossen, so kommt die elektrolytische Wirkung desselben im Element zur Geltung. Diese erst bewirkt die Abscheidung von Kupfer an der Kathode, während im geöffneten Zustande solches aufgelöst wird. Es ist daher von fundamentaler Bedeutung, den rein chemischen Prozess von dem elektrolytischen streng zu trennen. Die Wirkung der Elektrolyse bewirkt wie auch sonst an der Kathode Abscheidung von Metall respektive Wasserstoff an der Anode von Säure, Sauerstoff etc. Damit wird aber im allgemeinen der ursprüngliche chemische Prozess wesentlich befördert und läuft bei Stromschluss rascher und intensiver ab, ohne darum im ruhenden Element völlig zu pausieren, denn wäre er nicht vorhanden, wo käme dann die erste Entstehung von Elektrizität her? Der Erfolg der Elektrolyse ist aber auch mit der die Anhäufung des Reaktionsproduktes an der Elektrode zu verhindern. Während sie im Daniellschen Element an der Anode in demselben Sinne wirkt wie die chemische Reaktion, ist der Effekt an der Kathode der entgegengesetzte. Das braucht aber nicht immer so zu sein und ist thatsächlich in einer grossen Anzahl von galvanischen Elementen nicht der Fall, meist allerdings auf Kosten der Konstanz. Aus den Spannungsverhältnissen des Elements im offenen Zustande folgt, dass im ersten Moment des Stromschlusses sowohl vom Zink als dem Kupfer ein gleichgerichteter Strom ausgeht, der letztere schwächere wird allerdings sofort von dem ersteren stärkeren kompensiert. Wo die Unterschiede indessen gering sind, ist die Möglichkeit gegeben, dass der Strom je nach den Umständen alternierend verläuft. Es sind in der That derartige Konstruktionen bekannt. Ich habe bei den Thermoströmen hierauf zurückzukommen.

Ob bei chemischen Prozessen ein Energiedefizit von der Umgebung durch Wärmeentziehung gedeckt werden kann, erscheint fraglich. Wird z. B. im Wasser der Wasserstoff zum Teil durch Zink ersetzt, so wird vom Zink Energie abgegeben, dem Wasserstoff muss, damit er frei werden kann, solche zugeführt werden. Für gewöhnlich tritt hierbei Kompensation ein, ob dies im galvanischen Element, wo die frei werdende Energie sofort abgeleitet werden kann, auch so ist, muss dahingestellt bleiben. Die Erfahrungen, welche man hinsichtlich der endothermischen chemischen Reaktionen bisher gemacht hat, lassen es als unwahrscheinlich erscheinen.

Völlig abgeleitet kann natürlich nur die Energie werden, welche unmittelbar an den Elektroden frei wird, das stimmt auch völlig mit den Erfahrungen, welche man gemacht hat, überein.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt, wie man bemerkt haben wird, zu ganz analogen Formeln, wie sie aus den Gasgleichungen resultieren. Es ist dies die Folge davon, dass Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit in genau demselben Verhältnis zu einander stehen wie Volumen und Druck bei den Gasen. Die Heranziehung der Gasformeln erscheint also mindestens als überflüssig ist aber völlig zu verwerfen, sobald sie zu falschen Vorstellungen führt, und das ist leider geschehen.

Ein galvanisches Element ist auch die Zersetzungszelle. Sie interessiert dann besonders, wenn der Elektrolyt dasselbe Metall enthält aus welchem auch die Elektroden bestehen. Sie stellt dann ein galvanisches Element dar, dessen Potential beiderseits dasselbe ist. Die geringste Differenz im chemischen Gleichgewicht muss ihre Thätigkeit wecken. Ein Konzentrations-

unterschied an den Elektroden genügt schon. Leitet man einen elektrischen Strom von auch noch so geringer Spannung hindurch, so wird eine entsprechende Verschiebung des chemischen Gleichgewichts die Folge sein und die Zersetzungszelle produziert jetzt selbst Elektrizität, die sich zu derjenigen der ursprünglichen Elektrizitätsquelle hinzu addirt und ihre Wirkung steigert, wodurch wieder die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in der Zersetzungszelle verstärkt wird u. s. w. bis genau, wie in einer anlaufenden Dynamomaschine der volle Effekt erreicht ist.

Die Behauptung, welche von den Vertretern der Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufgestellt wird, dass die in solchen Fällen auftretende Elektrolyse durch Ströme von geringster Spannung die Annahme einer bereits bestehenden teilweisen Zersetzung des Elektrolyten notwendig mache, in chemisch völlig freie Ionen, beruht auf zwei grundfalschen Voraussetzungen, die gar nicht diskutiert werden, nämlich dass einmal die Elektroden sich völlig indifferent zu dem Elektrolyten verhalten müssen, sodann dass die Lösung ein physikalischer Prozess, bei welchem das Wasser in keine chemische Beziehung zu den Bestandteilen des Elektrolyten tritt. Ich glaube genügsam bewiesen zu haben, dass die Auflösung ein sehr komplizierter chemischer Prozess ist, bei welchem besonders das Wasser und seine Bestandteile sich intensiv beteiligen und sodann auch, dass ein Metall in der Lösung eines seiner Salze sich nicht indifferent verhält gerade wegen dieser Beschaffenheit der Lösung. Die Annahmen, dass in einer Zersetzungszelle von obiger Beschaffenheit von vornherein der Prozess nur in einer Bildung respektive Zersetzung von Metallsalz bestehe und dass diese Prozesse nicht spontan, besonders die Auflösung, geschehen könne, sondern eines entsprechenden Energieaufwandes bedürftig seien, ist eine so wenig haltbare wie die andere. Der Charakter der Lösung lässt die verschiedensten chemischen Reaktionen zu. Die Lösung eines Metalles in der Lösung eines seiner Salze ist erwiesen und endlich bleibt das Massenwirkungsgesetz und seine Konsequenzen noch zu berücksichtigen.

Die Begründung der elektrolytischen Dissoziation aus dem Prozess der Elektrolyse selbst fällt damit in ein Nichts zusammen. Die geladenen Ionen werden damit überflüssig und ihre merkwürdigen Eigenschaften ebenfalls. Die Annahme, dass ein Ion entgegen den Gesetzen der Physik eine Ladung unbegrenzt lange Zeit behalten kann von genau 96,540 Coulomb, pro grm Aequivalent, dass zu seiner Erzeugung das eine Mal Energie nöthig ist, während ein andres Mal solche gewonnen wird, dabei ist eben so widersinnig, wie die Erklärung für das Ausbleiben eines Effektes ihrer Attraktionskräfte. Dieselben sollen nämlich durch die gleichmässige Verteilung der verschieden geladenen Ionen sich in ihrer Wirkung aufheben, die Voraussetzung hierzu ist aber, dass dieselben auch gleiche Entfernung haben und behalten müssen! also absolute Ruhe, in der Lösung eine Temperatur von — 273° mindestens!! Da hat Berzelius doch logischer gedacht. Durch welche Vorgänge ausserdem diese Ladung stattfindet, welche Spannung sie hat, erfährt man nicht genauer. Man verzeihe den etwas scharfen Ton meiner Kritik, aber er ist provociert durch die Art und Weise, wie diese Theorie von einem Teil ihrer Vertreter verteidigt wird.

Ueber die Beziehungen zwischen Wärme und Elektrizität im galvanischen Element ist folgendes zu sagen: Zunächst bewirkt der Leitungswiderstand unter allen Umständen das Auftreten von Joule'scher Wärme, die sich nach der Formel $Q = \alpha \cdot I^2 \cdot W$ berechnen lässt. Eine fernere Wirkung ist der sogen. Thomsoneffekt, welcher Kohlrausch zur Aufstellung einer sehr brauchbaren Theorie der Thermoelektrizität geführt hat. Die Bedeutung desselben lässt sich kurz so fassen! Eine jede Wärmebewegung ist mit einer Elektrizitätsbewegung und eine jede Elektrizitätsbewegung ist mit einer Wärmebewegung verbunden. In einem homogenen geschlossenen Leiter, dessen einzelne Teile Temperaturdifferenzen aufweisen, kann indessen dadurch kein Strom erzeugt werden, weil das Integral des Potentialgefälles über den ganzen Kreis genommen, zu Null wird. Um es einfacher auszudrücken: Ist eine beliebige Stelle wärmer als die angrenzenden, so geht von hier ein elektrischer Strom rechts herum und einer links herum, beide gleich stark und entgegengesetzt gerichtet, heben einander auf.

Nach meiner Auffassung der Elektrizität ergiebt sich der Thomsoneffekt wie folgt: Führt man einem metallischen Leiter an einer Stelle Wärme zu, so wird ein Teil der gesteigerten Bewegung der Atome, die ja mit den Molekulen identisch sind, auch diejenige Form zeigen, die als elektrische gekennzeichnet ist. Jener Temperaturdifferenz wird demnach auch eine Potentialdifferenz entsprechen. Ferner ist ohne weiteres klar, dass je nach der Beschaffenheit des Leiters

Unterschiede in dem Verhältnis von elektrischer und Wärmebewegung vorhanden sein müssen. Diese Unterschiede in der Beschaffenheit brauchen nicht gerade chemischer Art zu sein, auch jede Abweichung in den physikalischen Eigenschaften genügt.

Grenzen zwei derartig heterogene Leiter aneinander, so wird, nachdem der Kreis geschlossen, bei Wärmezufuhr an der Kontaktstelle der rechts herum verlaufende Strom sich gegenüber dem dem linksherum verlaufenden je nachdem schwächer oder stärker erweisen, so dass sie sich nur zum Teil aufheben und eine dauernde Potentialdifferenz die Temperaturdifferenz begleitet.

Um es in Formeln auszudrücken, sei bei einer bestimmten Temperaturdifferenz die Aenderung des Potentials dP in dem Leiterteilchen ds dann ist $\cdot \frac{dP}{ds} = f(s)$ für den einen Teil des Leiters, für den andern wie angenommen heterogenen wird $: \frac{dP'}{ds} = F(s)$ Die Potentialdifferenz wird demnach sein

$$P - P' = \int f(s) ds - \int F(s) ds.$$

Man erhält genau wie oben im galvanischen Element zwei gleichgerichtete Ströme von verschiedener Stärke und damit eine dauernde Potentialdifferenz. Damit ist die Behauptung, dass zwischen dem galvanischen Element und dem Thermoelement ein wesentlicher Unterschied nicht besteht, erwiesen. Es wird nun in dem einen Falle die Energie durch chemische Prozesse gewonnen, im andern durch Wärmezufuhr. Auf die praecisere Formel, welche Kohlrausch unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit sowohl für Wärme als Elektrizität entwickelt hat, komme ich gelegentlich zurück.

Der wesentliche Unterschied der Kohlrausch'schen Auffassung von der Thermoelektrizität, welcher ich mich natürlich völlig anschliesse, gegenüber der früher üblichen, besteht darin, dass die Quelle der Elektrizitätserzeugung nicht an der Berührungsfläche der heterogenen Leiter zu suchen ist, sondern sich über den ganzen Leiter, soweit Temperaturdifferenzen bestehen, erstreckt. Es bildet dies eine wesentliche Stütze für die Annahme, dass Elektrizität eine besondere Art von Atombewegung darstellt.

Thermoelektrische Erscheinungen sind nun nicht nur zwischen heterogenen Metallen, sondern auch an der Berührungsfläche von Metallen und Flussigkeiten, sowie zwischen heterogenen Flüssigkeiten beobachtet. Alle diese Angaben, die noch dazu wenig unter sich übereinstimmen, bedürfen einer sorgfältigen Nachprüfung, da der Einfluss chemischer und elektrolytischer Erscheinungen nicht genügend eliminiert erscheint, so ist unter anderem die Auffassung, dass ein Metall in der Lösung eines seiner Salze chemisch indifferent sich verhalte, direkt als falsch zu bezeichnen.*)

Jedenfalls liegen die Verhältnisse hier ganz anders als bei den Metallen, da nicht nur die Wärmeleitung, sondern besonders auch die elektrische Leitung hier ganz anders stattfindet als in den Leitern erster Ordnung, schon deshalb, weil hier Atom und Molekül nicht zusammenfallen.

Ich schliesse damit die allgemeinen Erörterungen, um mich zu spezielleren Aufgaben zu wenden, nämlich der genaueren rechnerischen und experimentellen Feststellung der Beziehungen zwischen Wärme, Elektrizität und chemischen Prozessen. Die Grundlage für die Rechnung muss hierbei ausser den Wärmeströmungen bei chemischen Prozessen und Aenderungen des Aggregatzustandes besonders noch die spez. Wärme und ihre Aenderungen bieten, ein Faktor, der für viele wichtige Aenderungen des Energieinhaltes überhaupt erst die Möglichkeit einer rechnerischen Verfolgung bietet und bisher noch lange nicht die ihm gebührende Würdigung erfahren hat. Es gilt dies besonders auch für die chemische Affinität, die nur auf diese Weise einer mathematischen Behandlung zugängig ist. Die oben im Interesse der Allgemeinverständlichkeit nur angedeuteten mathematischen Formeln sollen dann auch eine ausführlichere Behandlung erfahren.

So weit die Resultate sich bisher übersehen lassen, sind sie mit der Annahme einer elektrolytischen Dissotiation absolut unvereinbar!

*) So lässt sich z. B. auch die Auflosung von Zink in Salzen der Alkalien etc. auf teilweise Bildung von Zinkaten ohne Schwierigkeit zurückführen neben Bildung von Zinksalzen.

ELEKTRISCHE BLEICHE.*)

Von *Victor Engelhardt.*

Zu den seinerzeit in diesem Blatte**) gemachten Mitteilungen über die Entwickelung der elektrischen Bleiche, respektive der Erzeugung von Hypochloritlösungen durch Elektrolyse will ich die Resultate einiger im Grossbetriebe durchgeführter präziser Bleichversuche nachtragen, welche durch Herrn Dr. Otto Prelinger in der Bleicherei von F. Gebauer in Charlottenburg mit Apparaten Patent Kellner durchgeführt wurden.



Fig. 15.

Die Firma F. Gebauer, welche vor einiger Zeit die Generalvertretung für den Vertrieb der von Siemens & Halske, Wien, gebauten Elektrolyseure Patent Kellner übernommen hat, vereinigt dieselben mit der erforderlichen Zirkulationseinrichtung zu einem kompendiösen Apparat. (Siehe Figur 15.)

*) Nach Irdl. eingesandtem Separatabdruck a. d. Oesterr. Chemiker-Zeitung, Wien, 1898, 13.

**) S. diese Zeitschr., Jahrg. II., S. 202.

Der bekannte elektrolytische Apparat besteht aus einem Steinzeugtrog mit unterem Einlauf und oberem Ueberlauf. Die Elektroden bestehen aus Glasplatten, welche mit Platiniridiumdraht umwickelt sind. Die Endelektroden sind Netze aus Platiniridiumdraht.

Die Zirkulationsvorrichtung besteht aus einem Sammelgefäss mit Kühlschlange für die Salzlösung. Letztere wird mit einer Hartblei-Zentrifugalpumpe und den entsprechenden Rohrverbindungen kontinuierlich dem Elektrolyseur zugeführt und wiederholt den Kreislauf, bis die gewünschte Konzentration an aktivem Chlor erreicht ist. Die Kühlschlange hat den Zweck, die Salzlösung während der Zirkulation auf einer Temperatur von 20—25° C. zu erhalten, um die Bildung von wirkungslosem Natriumchlorat und daher Kraftverluste zu vermeiden.

Konzentration der Salzlösung und Dauer der Elektrolyse richtet sich nach den lokalen Preisen für Kraft und Salz.

Die Versuche bei F. Gebauer in Charlottenburg ergaben die nachstehenden Resultate. Es sei bemerkt, dass hierbei die für die genannte Fabrik geltenden Preise für Kraft und Salz eingesetzt wurden und ein zwölfstündiger Betrieb zu Grunde gelegt ist.

Bei dreistündigem Betriebe des Apparates und Verwendung von 650 l Salzlösung von 10° Bé, d. h. 110 kg. Salz pro Kubikmeter Lösung bei 112 Volt, 114 A. (19 P. S.) wurde eine Lösung von 0·85 %, aktivem Chlor = 5·5 kg aktivem Chlor in 650 l erhalten.

Der Preis dieses Quantums Chlor berechnet sich aus:

650 l Lösung = 71·5 kg Salz (100 kg 96 kr.)	fl. —.69
19 P. S. × 3 h = 57 PS. (à fl. 1.41)	„ —.81
Amortisation des Apparates 10 %	„ —.48
	fl. 1.90

Mithin kostet 1 kg Chlor 36 kr.

Bei den Bleichversuchen wurde die Ware in Gebauer'schen Patent Sektions-Bleichkochkesseln gekocht und nach dem Waschen in Chlormaschinen Gebauer'schen Systems mit Chlorlösung getränkt, aufgestapelt und mehrere Stunden liegen gelassen. Die Flotte wurde immer auf gleicher Stärke gehalten, indem stärkere Vorratslauge zufloss. Die

Prüfung der Stärke der Flotte erfolgte durch Titration.

I. Bleichversuch 33 800 m = 2800 kg leichtes Baumwollgewebe.

(Farb- und Druckware.)

Flotte im Troge der Maschine 0·6—0·7 g wirksames Chlor pro Liter.

Verbraucht:

1075 l mit 2·81 g pro Liter = 3·02 kg Chlor à 36 kr. pro kg. . . fl. 1.08
nach dem Waschen gesäuert mit Salzsäure von 0·3° B., 60 kg Salzsäure 22° B. (kg. 2·4 kr.) „ 1.44
fl. 2.52

Bei Chlorkalkbleiche und Verwendung von Chlorkalklösung mit 0·5° B. waren erforderlich:

40·7 kg Chlorkalk (kg 8·7 kr.) . fl. 3.54
gesäuert mit Salzsäure von 1° B.
200 kg Salzsäure 22° B. (kg. 2·4 kr.) . . . . „ 4.80
fl. 8.34

Daher eine Ersparnis von fl. 5.82.

II. Bleichversuch. 3450 kg schweres Baumwollgewebe (Weissware).

Der Chlorgehalt in zwei Chlormaschinen wurde im Durchschnitt auf 1 g Chlor im Liter gehalten.

Verbraucht:

1250 l Lösung mit 5·12 g Chlor pro Liter = 6·4 kg Chlor à 36 kr. . . . . fl. 2·31
115 kg Salzsäure 22° B. (kg 2·4 kr.) „ 2·76
fl. 5·07

Bei Chlorkalkbleiche braucht man für gleiche Ware:

50 kg Chlorkalk (kg 8·7 kr.) . . fl. 4.35
gesäuert mit Salzsäure von 1·5° B.
345 kg Säure 22° (kg 2·4 kr.) „ 8.28
fl. 12.63

Daher eine Ersparnis von fl. 7.56.

Es resultiert daher pro 100 kg Stückware eine durchschnittliche Ersparnis von 21 kr.

Erwähnenswert ist, dass diese Resultate von einem Betriebe stammen, der mit ungünstigen Wasserverhältnissen arbeitet.

Die technischen Vorteile der elektrischen Bleiche hatte ich bereits in meinen seinerzeitigen Mitteilungen eingehend besprochen.

DIE ERFOLGE DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

ANHANG: ELECTROLYSE VERMITTELST WECHSELSTROM.

Von *Dr. M. Krüger.*

Der Wechselstrom bringt für gewöhnlich, seiner Natur entsprechend, eigentliche chemische Zersetzungen nicht hervor, doch gelingt es mit demselben bei Anwendung höherer Stromdichten gleichfalls elektrolytische Produkte gewinnen. Die Untersuchungen unter Anwendung von Wechselstrom sind noch wenig zahlreich, auf organischem Gebiete sind jedoch schon einige interessante Arbeiten ausgeführt worden, über die im Nachfolgenden berichtet werden soll.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass gewisse im lebenden Organismus beobachtete chemische Umwandlungen nicht lediglich auf Oxydations- oder Reduktionsprozessen beruhen, sondern auf beiden zugleich, hat Drechsel (Journ. f. prakt. Ch. 20. 378) versucht, derartige Reduktionen und Oxydationen in schneller Folge in einer und derselben Flussigkeit vor sich gehen zu lassen. Zu diesem Behufe benützte er die Elektrolyse unter stetem Wechsel der Stromrichtung. Es werden dann die beiden Elektroden bald positiv, bald negativ und an ihre Oberfläche tritt daher bald Sauerstoff, bald Wasserstoff im status nascens auf, so dass dieselben ihre eigentümlichen Wirkungen auf die in Lösung befindlichen Substanzen äussern konnten. Ein Versuch mit kohlensaurem Ammon, welches carbaminsaures Ammon enthielt, zeigte die Bildung einer Platinverbindung, es löste sich also unter diesen Umständen Platin in der Flüssigkeit auf, während bei Gleichstrom dies nicht eintritt.

Bei der genaueren Untersuchung der Elektrolyse von carbaminsaurem Ammon vermittelst Wechselstroms (Journ. f. prakt. Ch. 22. 482) zeigte sich, wie schon bekannt, Lösung von Platin; bei gekühlter Flüssigkeit scheidet sich ein weisser pulveriger Niederschlag ab, welcher Platin enthalt, bei nicht

gekühlter Flüssigkeit bildet sich ein lösliches Platinaminsalz, während die Lösung Harnstoff und einen in Ammoniak löslichen Körper von unbekannter Natur enthält. Auch bei Verwendung von Kohleelektroden entsteht Harnstoff, so dass das Material der Elektroden ohne Einfluss ist. Allerdings werden hierbei braune Substanzen nebenbei gebildet, was nach den Untersuchungen von Bartoli und Papasogli (s. d.) nicht merkwürdig ist.

Die Prozesse, nach welchen Harnstoff entsteht, lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I. Oxyd. Wirkung: } NH_2-CO-ONH_4+O=NH_2-CO-ONH_2+H_2O$$
$$\text{II. Red. Wirkung: } NH_2COONH_4+2H=NH_2CONH_2+H_2O$$

oder umgekehrt.

Der Vorgang besteht also in einer sowohl durch Oxydation als Reduktion erfolgenden Wasserabspaltung.

Gerdes (Journ. f. pr. Ch. 26. 257) hat die bei der Elektrolyse des carbaminsauren Ammoniaks vermittelst Wechselstroms sich bildenden Platinbasen näher untersucht.

Es wurde der Strom einer Grovebatterie von 4—6 Elementen durch eine Wippe mit Quecksilberkontakten etwa 10mal in der Sekunde in seiner Richtung geändert und Platinbleche von 17,5 cm. Oberfläche angewendet. Der Elektrolyt bestand zuerst aus carbaminsaurem Ammon, dann aber, weil dieselben Produkte entstehen, aus kohlensaurem Ammon. Bei der Elektrolyse unter Kühlung entwickelt sich an den Elektroden Gas, die Lösung trübt sich und es entsteht ein weisser, manchmal gelblicher Niederschlag. Die Platinplatten haben nach längerer Versuchsdauer merklich an Gewicht verloren und zeigen eine moiréeartige Oberfläche. Auch in der Lösung befindet sich ein Platinsalz, das mit Salzsäure und Salpetersäure grüne resp. blaue Platin enthaltende Niederschläge ergiebt.

Die Analyse des unlöslichen Platinsalzes führte zur Bruttoformel $PtN_6H_{18}C_2O_6$, welcher vielleicht eine Konstitutionsformel

$$CO{<}{\begin{array}{l}O-NH_3\\O-NH_3\end{array}}{>}Pt{<}{\begin{array}{l}NH_3-NH_3-O\\NH_3-NH_3-O\end{array}}{>}CO$$

entspricht.

Wird während der Elektrolyse die Lösung nicht gekühlt, so steigt die Temperatur allmählich auf 40—50°, ein Niederschlag scheidet sich hier nicht aus. Nach längerer Dauer der Elektrolyse wurden farblose, das Licht stark brechende Säulchen ausgeschieden von der Formel $Pt_2N_7C_4O_{14}H_{27}$, entsprechend der Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l}OH-Pt{<}{\begin{array}{l}NH_3-NH_3-OCOOH\\NH_3-NH_3-OCOOH\end{array}}\\ \qquad\;\; |\\OH-Pt-NH_3-NH_3-OCOOH\\ \qquad\quad\;\; \searrow NH_3-OCOOH.\end{array}$$

In Lösung bleibt ein Platinaminsalz und zwar salpetersaures Platodiammoniak.

$$Pt{<}{\begin{array}{l}NH_3-NH_3-ONO_2\\NH_3-NH_3-ONO_2.\end{array}}$$

Analog wie aus carbaminsaurem Ammoniak zum Harnstoff, suchte Drechsel aus Phenol und Schwefelsäure zur Phenolätherschwefelsäure durch Wechselstromelektrolyse zu gelangen (Journ. f. prakt. Ch. 29. 234).

Zu diesem Zwecke wurde eine gesättigte Magnesiumbikarbonatlösung mit dem gleichen Volumen schwefelsaurer Magnesiumlösung vermischt und das Ganze mit einer Carbolsäure gesättigt unter Abkühlung mit Wechselströmen elektrolysiert, wobei grosse Elektroden verwendet wurden. Die Anwendung des Bikarbonats sollte den Zweck haben, die Bildung schwarzbrauner Substanzen möglichst zu verhindern.

Die Produkte, welche hierbei entstanden, sind sehr zahlreich. Ein grosser Teil besteht aus braunen, amorphen Substanzen, dabei wird auch das Platin stark angegriffen und die Bleche bedecken sich mit Krusten, welche Platin und Magnesia enthalten, ersteres teilweise in Form organischer Verbindungen teils auch als Platinmohr. In der Lösung wurden gefunden Diphenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phenolätherschwefelsäure, ferner Ameisensäure, normale Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, wahrscheinlich auch Malonsäure.

Ausgehend von dem Gedanken, dass die bei der Wechselstromelektrolyse des Phenols neben der Phenolätherschwefelsäure etc. entstehenden Säuren der Fettreihe (Valeriansäure etc.) wahrscheinlich aus einer aus dem Phenol unmittelbar entstandenen ein- oder zweibasischen Säure mit 6 Kohlenstoffatomen (z. B. der Capronsäure oder Adipinsäure) durch successive Verbrennung hervorgegangen sein könnten, unternahm Drechsel einen direkten Versuch mit Capronsäure (Journ. f. prakt. Ch. 34. 135). Verwendet wurde hierzu eine Lösung von capronsaurer Magnesia, die mit doppeltkohlensaurer Magnesia gesättigt war. Das bei der Elektrolyse entstehende Gas enthielt nur Kohlen-

säure und Wasserstoff; Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe traten nicht auf, ebensowenig ölige oder riechende Substanzen. Die Prüfung des Elektrolysenproduktes ergab ausser unzersetzter Capronsäure das Vorhandensein von Valeriansäure, Buttersäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Oxycapronsäure und Glutarsäure. Es stellt sich also eine merkwürdige Verschiedenheit bei der Elektrolyse mit Wechselstrom im Vergleich zu der mit Gleichstrom heraus. Die Bildung all der angegebenen Produkte erfolgt sicherlich durch fortschreitende Oxydation der Capronsäure. Es entsteht hierbei zuerst die Oxysäure, welche auch isoliert werden konnte, diese geht bei weiterer Oxydation in die entsprechende zweibasische Säure über, welche nun Kohlensäure abspaltet und eine um 1 Kohlenstoffatom ärmere Säure liefert. Bei fortgesetzter Elektrolyse erfährt auch diese die gleichen Veränderungen. Es lassen sich also folgende den Prozess veranschaulichende Formeln aufstellen:

$$CH_3-(CH_2)_4-COOH+O=CH_2OH(CH_2)_4COOH$$
$$CH_2OH(CH_2)_4COOH+2O=COOH(CH_2)_4COOH$$
$$COOH(CH_2)_4COOH+O=CO_2+CH_2OH(CH_2)_3COOH \text{ etc.}$$

Die Bildung der niederen Fettsäuren dürfte durch Reduktion der Oxysäuren erfolgen.

$$CH_2(OH)(CH_2)_3COOH+2H=CH_3(CH_2)_3COOH+H_2O \text{ etc.}$$

Auch diese Fettsäuren werden dann nach Analogie der Capronsäure weiter zersetzt werden.

Die Frage nun, warum bei der Elektrolyse mit Wechselströmen ganz andere Produkte entstehen, als bei der gewöhnlichen Elektrolyse, ist nicht so einfach zu beantworten. Jedenfalls muss man annehmen, dass der galvanische Strom selbst immer in gleicher Weise auf den Elektrolyten einwirkt, dass also die Kationen und Anionen getrennt und an die betreffenden Pole geführt werden. Macht man nun aber die gewiss plausible Voraussetzung, dass die durch den Strom erzeugten Ionen nicht sofort wieder zerfallen, sondern erst nach Ablauf einer gewissen kleinen Zeit, ferner, dass die Ionen Polarität besitzen und durch den Strom in bestimmter Richtung fixiert werden und dass diese Fixierung auch eine gewisse Zeit beansprucht, so kommt man zu folgender Erklärung der absonderlichen Wirkung des Wechselstroms. Zuerst wird, wie gewöhnlich der Elektrolyt in Wasserstoff resp. Metall und dem Säurerest $-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R$ gespalten und die Atomgruppe $-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$ ist der Sitz des Poles. Die Anionen stellen sich daher in die Richtung senkrecht zur Anode, wie es folgendes Schema andeutet:

$$+\left|\begin{array}{l}\overset{-}{O}-CO-(CH_2)_4-CH_3 \quad \overset{+}{H}-O-\overset{-}{C}=O-(CH_2)_4-CH_3 \quad \overset{+}{H}\\ O-CO- \qquad\qquad\qquad\quad H-O-CO- \qquad\qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right|-$$

Behält der Strom seine Richtung bei, so kommen alle Ionen in dieser Stellung an und können sich nach gewisser Zeit in der gewöhnlichen Weise zersetzen. Wird nun aber der Strom umgekehrt, bevor diese Zersetzung erfolgt, so müssen die Ionen um 180° gedreht werden und wir haben folgende Lage:

$$-\left|\,CH_3-(CH_2)_4-C\overset{-}{O}O \;\; \overset{+}{H} \quad CH_3(CH_2)_4-C\overset{-}{O}O \;\; \overset{+}{H}\,\right|+$$

Es wäre also das Resultat der Wechselstromzersetzung = O, was für einen grossen Teil des Elektrolyten auch zutrifft. Kann nun aber die Wendung nicht schnell genug eintreten und wird durch gleichzeitige Wasserzersetzung Sauerstoff abgeschieden, so haben wir folgende Lage:

$$+\left|\begin{array}{l}CH_3(CH_2)_4-COOH \qquad O-CO(CH_2)_4-CH_3 \qquad H\\ \overset{-}{O} \quad \overset{+}{H_2} \qquad\qquad\qquad \overset{-}{O}\;\overset{+}{H_2} \qquad\qquad\quad \overset{-}{O} \qquad\quad \overset{+}{H_2}\end{array}\right|-$$

Es kann sich also ein Sauerstoffatom in unmittelbarer Nahe zu einem Methyl befinden und dasselbe zu Methoxyl oxydieren, so dass die Bildung der Oxysäure erfolgt. In eben derselben Weise kann der Prozess weitergehen, wobei das durch die Elektrolyse erhaltene Resultat erreicht wird.

Da nun bei der Elektrolyse der Capronsäure mit Gleichstrom keine Oxydation zu Adipinsäure erfolgt, so ist auch nicht anzunehmen, dass das Anion unter Wasserzersetzung immer zuerst die Säure regeneriert, welch letztere durch Sauerstoff in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff übergeführt wird, sondern das Anion zersetzt sich direkt nach folgender Formel

$$\frac{R-COO-}{R-COO-} = R-R+2CO_2.$$

Damit hat Drechsel die richtige Erklärung der gewöhnlichen Elektrolyse von Fettsäuren gegeben.

Zum Schluss macht Drechsel noch daraufaufmerksam, dass es möglich sein müsse, die zur freiwilligen Zersetzung der Ionen nötige Zeit zu bestimmen, wenn die Stromwechselzahl zo eingerichtet wird, dass auch bei der Wechselstromelektrolyse die gewöhnlichen Elektrolysenprodukte erhalten werden.

Bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselsrömen hat Drechsel später (Journ. f. pr. Ch. 38, 65) einen interessanten Körper, das Hydrophenoketon, gefunden, dessen Entstehung nun in einfachster Weise die Bildung von Capronsäure erklärlich macht. Dieses Hydrophenoketon braucht ja nur eine Zuführung von O und H_2, wodurch der Ring gesprengt und Capronsäure gebildet werden kann:

$$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2\bigwedge=O \\ H_2\bigvee H_2 \\ H_2 \end{array} + O + 2H = \begin{array}{c} H_2 \\ H_2\bigwedge_COOH \\ H_2\bigvee CH_3 \\ H_2 \end{array}$$

DER ELEKTROLYTISCHE KUPFERPROZESS VON DUMOULIN.

Von *John B. C. Kershaw.*

Kürzlich wurde in Widnes, dem bekannten Zentrum der chemischen Industrie in England, die Anlage der »Electrical Copper Company« (London und Widnes) zur Gewinnung von Kupferrohren und Kupferplatten nach dem Verfahren von Dumoulin in Betrieb gesetzt. Bei den Prozessen von Dumoulin und Elmore wird das Kupfer als direkter homogener Ueberzug auf rotierenden Walzen niedergeschlagen, so dass es, um für den Verkauf fertig zu sein, nur noch in den Reinigungsofen gebracht werden muss. Die beiden Verfahren unterscheiden sich nur durch die Art, wie bei Anwendung grosser Stromdichten dichte glatte Niederschläge erzielt werden.

Bei dem Elmoreprozess sollen Poliervorrichtungen aus Achat, verbunden mit verschiedenen Detaileinrichtungen, zur Verwendung kommen*), während beim Dumoulinprozess Streifen aus Schaffell, welche auf chemischem Wege vom Fett befreit wurden, über der Walze aufgehängt sind und jede Unebenheit des Niederschlages verhüten sollen.

Das Dumoulin-Verfahren wurde im Jahre 1895 im Laboratorium von Dumoulin in Paris erfunden und ist geschützt durch die englischen Patente Nr. 16360 (1895), Nr. 9289 (1896) und Nr. 2709—2712 (1897). Diese sowie die ausländischen Patente wurden von »The Electrical Copper Company« (Kapital: 500000) im Mai 1896 erworben. Der Bau der Fabrik in Widnes wurde gegen Ende 1897 fertiggestellt. Die Gesellschaft erwarb auch die Versuchsanlage in Brumoy, wo Muster von Rohren und Platten hergestellt werden.

Bis nun waren in den Werken von Widnes nur Bleche hergestellt worden; in jüngster Zeit sind jedoch Einrichtungen getroffen worden, um auch Kesselrohre fabrizieren zu konnen. Raum zur Ausdehnung der Anlage ist reichlich vorhanden.

Jeder einzelne Teil des Betriebes ist in einem besonderen Gebäude untergebracht.

Die Generatoranlage besteht aus fünf mit Crompton-Dynamos direkt gekuppelten Peach-Dampfmaschinen Dieselben machen 460 Touren bei einem Dampfdruck von 150 Pfund und geben jede 160 HP. Die Dynamos sind Gleichstrommaschinen mit 1300 Ampères bei 75 Volts = 97,5 Kilo. Ausserdem befindet sich im Maschinenhause noch eine 50pferdige horizontale, langsam laufende Dampfmaschine zum Betriebe

*) Man vergleiche diese Zeitschr., Jahrg. I., S. 18.

der Vorrichtungen an den Elektrolysiertrogen und der Werkstatt.

Die hölzernen Tröge zur Abscheidung des Kupfers befinden sich in einem zweiten grossen Gebäude anschliessend an das Maschinenhaus. Jeder Trog ist mit Blei ausgeschlagen und mit Zu- und Abflussrohren zum Zweck der Zirkulation des Elektrolyten versehen. Dieser letztere enthält ungefähr 7 pCt. Schwefelsäure und 40 pCt. Kupfersulfat.

Während des Stromdurchganges wird die Flüssigkeit durch die Umdrehungen der Walze in lebhafter Bewegung erhalten. Die Walzen bestehen aus hohlen, an den Enden verschlossenen Kupferzylindern von 12 Fuss Länge und 16 Zoll Durchmesser, die in isolierten Lagern ruhen und nur

Fig. 16. Die Generatoren.

bis zur Hälfte in den Elektrolyten eintauchen. Die Streifen von Schaffell, mit deren Hülfe der Niederschlag in dichter zusammenhängender Form erhalten werden soll, befinden sich in einem hölzernen Rahmen, der von einem Ende des Troges bis zum anderen Ende oberhalb der Walze läuft. Vermittelst eines von der Haupttransmission angetriebenen Excenters kann der Holzrahmen ein kurzes Stück in seiner Längenrichtung bewegt werden, so dass in Folge der Längenbewegung der daran befestigten Lederstreifen jeder Zoll Oberfläche des Niederschlages beständig einer leichten Reibung ausgesetzt ist. Die Anoden bestehen aus dicken halbkreisförmig geformten Rohkupfer-Platten, die vermittels Ansatzstücken auf den Seitenwänden der Tröge ruhen. Aus beistehenden Diagrammen kann die Anordnung von Anoden und Kathoden in den Zersetzungströgen ersehen werden.

Eine grosse Zahl dieser gebogenen Anodenplatten werden nebeneinander in den Trog gebracht, bis die ganze Länge damit angefüllt ist. Dann wird der Hohlzylinder in die Lager gesenkt, der Elektrolyt eingelassen, und der Prozess beginnt. Die Oberfläche der Walze muss behufs Verhütung des Anhaftens des Niederschlages entsprechend behandelt werden.

Sobald die ganze Oberfläche der Walze mit einem Kupferüberzug bedekt ist, wird der Rahmen

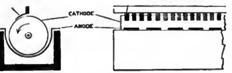


Fig 18. Anordnung der Anoden und Kathoden in den Zersetzungströgen.

mit den Schaflederstreifen in vertikale Stellung gebracht, und die Abscheidung kann nun ohne weitere Beaufsichtigung vor sich gehen.

Die Walze wird in rascher Umdrehung, und die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Abscheidung in lebhafter Zirkulation erhalten.

Bei normaler Arbeit werden in einem Troge ca. 44 Pfd. Kupfer in 10 Stunden abgeschieden; das so erhaltene Rohr ist ca. 25 Linien dick und wiegt ungefähr 14 Unzen pro Quadratfuss. Die verwendete Stromdichte beträgt zwischen 35 und 40 Ampères auf den Quadratfuss Kathodenoberfläche. Bei elektrolytischen Raffinerien mit ruhenden Kathoden war das Maximum 20 Ampere, und früher wurde sogar nur selten eine höhere Stromdichte als 4 Ampères verwendet. Der Gewinn an Zeit bei Abscheidung grosser Kupfermengen an der Kathode ist also ziemlich bedeutend, so dass eine Anlage bei der Arbeit mit rotirenden Kathoden ihre Produktion in hohem Masse steigern kann. Die erforderliche Spannung beträgt 1,6 Volts; dieselbe steigt jedoch in dem Masse, als die Anoden aufgezehrt werden.



Fig. 17. Die Bearbeitung der Kupferbleche.

Wenn der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird die Zelle mitsamt dem aus reinem Kupfer bestehenden Ueberzuge mit Hilfe eines elektrischen Krahnes aus dem Troge gehoben und zu einer besonders eingerichteten Drehbank



Fig. 19. Die Tröge für den Niederschlagsprozess.

gebracht, an welcher durch den Zylinder ein Längsschnitt geführt wird, worauf das entstandene elektrolytische Kupferblech leicht abgestreift werden kann. Die ganze Operation erfordert nicht mehr als fünf Minuten. Nachdem die Oberfläche der Walze mit einer besonderen Masse behandelt worden, ist dieselbe wieder zum Einbringen in den Elektrolyten fertig. Die so erhaltenen Kupferplatten wiegen bei einer Oberfläche von 48 Quadratfuss 44 Pfund. Bei der Fabrikation von Kesselrohren geschieht die Entfernung des Walzenkernes mittelst einer hydraulischen Presse.

Die Anlage in Widnes besteht aus 30 Zersetzungszellen und kann daher bei vollem Betriebe täglich 60 Kupferplatten liefern.

Von dem Zersetzungsgebäude werden die Platten in einen anstossenden Raum gebracht, wo sie in einem Muffelofen bei dunkler Rotglut erhitzt und hernach zur Entfernung des beim Erhitzen gebildeten Oxydes mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden.

Anstossend an das Zersetzungsgebäude befindet sich ein grosser Raum, wo der Elektrolyt filtriert und gekühlt und in die Reservoire gepumpt wird, aus welchen er mittelst seines eigenen Druckes durch die Troge hindurch in denselben Raum zurückfliesst. Für einen erfolgreichen Betrieb ist es unerlässlich, die Elektrolytflüssigkeit nach jedesmaligem Durchgang durch die Zersetzungströge zu filtrieren und abkühlen zu lassen.

Eine grosse Werkstatt, ein Laboratorium und ein Magazin für fertiges Kupfer vervollständigen die Anlage.

Eine neuere Prüfung der nach diesem Verfahren gewonnenen Kupferplatten ergab eine Zugfestigkeit von $18^1/_2$—20 Tonnen und eine Ausdehnung von 28—30 pCt.

REFERATE.

Regenerativverfahren zur elektrolytischen Verzinkung von zu galvanisierenden Röhren. (Industries and Iron. XXV. 30.)

Die gewöhnliche Methode, Eisen zu galvanisieren, ist die, den Gegenstand zuerst in ein Bad von geschmolzenem Zink zu tauchen. Jedoch fand man, dass dies Platten, welche durch die Bearbeitung gebogen und in bestimmte Kurven

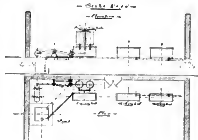


Fig. 20. Gesamtanlage (Aufriss und Grundriss).

gebracht waren, wie z. B. die Platten am Stern der Torpedobootzerstörer, aus der Form bringe und verdrehe. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wandte man vielfach statt dieses Prozesses die galvanische Verzinkung auf englischen Schiffswerften an.

Das erste Erfordernis beim elektrolytischen Verzinken ist natürlich eine völlig saubere, rost- und fettfreie Oberfläche. Ist das Eisen sehr fettig, so entfernt man das Fett durch Eintauchen in eine kaustische Sodalösung von 250 g auf 1 l Wasser, oder durch ein Sandstrahlgebläse. Die gebräuchlichere Praxis, das Oxyd und den Schmutz herunterzubringen, aber nicht die beste, ist die, das Eisenzeug in eine heisse Abbrennlösung zu bringen, welche 1 pCt. der im Handel vorkommenden Schwefelsäure enthält. Die Hauptschwierigkeit beim galvanischen Verzinken bestand bis jetzt darin, das Bad immer in gleicher Stärke zu erhalten, da Zinkanoden, ob gegossen, gewalzt, amalgamiert oder in der Form von granuliertem Zink diese Bedingung nicht erfüllen. Die Schwierigkeit ist in dem Cowper-Coles'schen Regenerativprozess durch den Gebrauch von Zinkstaub vermieden, welcher durchschnittlich etwa 97 pCt. metallisches Zink enthält. Der Zinkstaub ist eine graue amorphe Substanz, nicht zu verwechseln mit Zinkoxyd. Er setzt sich als Sublimationsprodukt in den Rauchfängen der Zinkschmelzöfen fest. Der Zinkstaub wird mit feinem Coks oder Sand vermischt auf Gitter in Behälter ungefähr bis zur halben Höhe gefüllt und bildet so ein Filterbett. Die im Bade vorhandene freie Säure wird beim Passieren des Filters neutralisiert. In einer Zinksulfatlösung, welche vorher 12,59 pCt. Säure enthielt, fand man nach dem Passieren des Filters, welcher 10 pCt. Zinkstaub enthielt, nur 0,08 pCt. freie Säure.

Auf diese Weise kann das Bad leicht auf derselben Stärke und frei von den suspendierten Unreinigkeiten gehalten werden, welche, wie man gefunden hat, eine der Hauptursachen zur Bildung von Zinkschwamm sind. Gelangt der Zinkstaub in das Bad selbst hinein, so findet eine Erhöhung des Widerstandes statt. Die Regenerierungs-

behälter sind mit der Niederschlagswanne durch ein Rohrensystem verbunden. Die schwerere normale Badlösung fliesst durch das eigene Gewicht auf den Boden der Niederschlagswanne, während die verbrauchte spezifisch leichtere oben über einen Rand oder eine Ecke abfliesst. Während ein Zinkstaubfilter seine regenerierte Lösung abgiebt, wird das andere durch eine kleine Rotationspumpe mit dem zu regenerierenden Bade gefüllt. Die Anordnung ist durch Fig. 20 illustriert, welche eine für Mr. Peter Brotherhood hergestellte Anlage darstellt. Das Bad besteht aus 275 gr Zinksulfat auf 1 l Wasser und hat ein spezifisches Gewicht

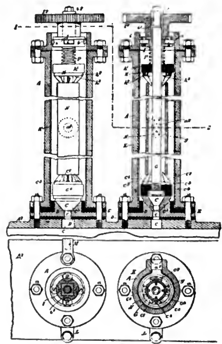


Fig. 21. Die Verzinkapparate.

von 1,1770. (Gleich einen Gehalt von 19 pCt. krystallisiertem Zinksulfat.) Die Anoden sind aus Blei hergestellt; die Stromstärke beträgt 17 Ampères pro Quadratfuss, und die elektromotorische Kraft ist an den Polen des Generators 6 Volts. Durch eine besondere Vorrichtung ist es ermöglicht, dass die Lösung auch zirkulieren kann, ohne die Regenerierungsbehälter zu passieren.

Während den letzten wenigen Jahren hat die galvanische Verzinkung schnelle und bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Sie ist jetzt auf allen ersten Schiffswerften in Gebrauch und ist auch erfolgreich zum Ueberziehen von Rohren für »Bellville« und Wasserröhrenkessel angewandt worden.

Fig. 21 zeigt den Cowper-Coles'schen Apparat zur inneren und äusseren Verzinkung von Rohren. Das Elektrolyt zirkuliert durch die enge innere Anode G und kommt durch die Ausflussöffnungen bei 2 auf die Aussenseite der Rohre. Die Röhre wird mittelst der Zahnräder 1² in schnelle Umdrehung versetzt.

Der untere Teil der Fig. 21 ist ein Schnitt in der Linie 1—2 und zeigt die Kontaktrollen c¹, durch welche die Anode mit dem Pol M in Kontakt steht. Die Verbindung mit der Kathode wird durch den Kontakt C⁴ und den Pol L bewirkt. Durch diese Rohrenapparate wurden in 10—15 Minuten Rohren verzinkt und erhielten hinterher durch einminutenlanges Eintauchen in gesättigte Kupfersulfatlösung (entsprechend 1 gr pro Quadratfuss) einen inneren und äusseren Kupferüberzug.

Galvanisches Element. (Elt. Rdsch. 23, 25.)

Bei diesem neuen Elemente von W. Exner und E. Paulsen in Berlin bestehen die Elektroden aus Bleisuperoxyd und Zink. Zum Schutze der Elektroden wird als Elektrolyt eine ganz schwache Schwefelsäure-Zuckersäure-Lösung genommen, welcher reichlich in Aether gelöstes Quecksilbersulfat beigegeben wird. Zu weiterem Schutz der Zinkelektroden wird eine schwache Gelatinelösung angesetzt, welche in der Ruhe die Zinkelektroden schützend überkleidet, ohne durch die schwache Schwefelsäure-Zuckersäurelösung zerstört zu werden.

Das Element wird wie ein Akkumulator geladen und wie ein Primärelement benutzt. Es hat nach der Ladung eine Spannung von 2,5 Volt und zeigt in der Ruhe keinen Angriff der Elektroden. Die gegenüber der bekannten Verwendung von Schwefelsäure in Verbindung mit Essigsäure, von Quecksilber- und Gelatinezusätzen neue Wirkung ist folgende: Essigsäure greift neben Schwefelsäure das Bleisuperoxyd ohne weiteres an, Zuckersäure in Verbindung mit Schwefelsäure dagegen nicht. Die Verbindung von Zuckersäure-Schwefelsäure ist ferner zu schwach, um die das Zink überkleidende Gelatine zu zersetzen, was Schwefelsäure für sich oder in Verbindung mit Essigsäure thut. Der Quecksilberzusatz erhöht die das Zink schützende Wirkung.

Beitrag zum Studium der elektrischen Oefen.
Gin und Leleux (Comptes rendus, 236 und Elektrot. Rdsch. XVI, 1. 8.)

Da der elektrische Lichtbogen einem gewöhnlichen Widerstand gleich erachtet werden kann, suchten die Verfasser die Natur dieses letzteren dadurch festzustellen, dass sie den Bogen beim Ueberschlagen in verschiedener Umgebung studierten. Der charakteristische Spannungsabfall eines in einem gegebenen Medium überspringenden Bogens ist einfach auf den Widerstand der zwischen den Elektroden befindlichen gasförmigen Masse zurückzuführen und wird durch die Verdampfung der Elektroden oder der Einwirkung des Lichtbogens unterworfenen Substanzen verursacht. Wenn der Bogen gar keine Wärme durch Ausstrahlung an das ihn umgebende Medium abgeben könnte, würde seine Temperatur mit dem Quadrat der Stromdichte und dem Verhältnis der Resistivität der ihn umgebenden Atmosphäre zur spezifischen Wärme des letzteren pro Volumeneinheit wachsen. Diesem praktisch nicht zu verwirklichenden Falle kommt man nahe, wenn man den Bogen in einem Medium von sehr schlechtem Wärmeleitungsvermögen überspringen lässt, wie z. B. das zur

Calciumcarbid-Fabrikation dienende Kohlekalkgemisch darstellt. Innerhalb dieses Gemisches erzeugt der Bogen unter Verflüchtigung von Dämpfen von Kalk, Calcium und Kohlenstoff eine Aushöhlung. Dieselbe erweitert sich solange, bis ein stationärer Zustand erreicht wird, wenn nämlich die entwickelte Hitze der in die Umgebung ausgestrahlten gleich ist. Nach Unterbrechung des Stromes findet man nach dem Erkalten die innere Wand der Aushöhlung mit einer Schicht von glänzendem, blasigem Graphit ausgekleidet, darauf folgt nach aussen eine Schicht von krystallisiertem Calciumcarbid und dann die unveränderte Kohlenkalkmischung. Die Temperatur der unmittelbaren Umgebung des Lichtbogens muss also oberhalb der Dissoziationstemperatur des Calciumcarbids liegen, dessen Bildung erst in einer gewissen Entfernung vom Lichtbogen, wo die Temperatur schon etwas gesunken ist, erfolgen kann.

Bringt man während des Stromschlusses, wenn der stationäre Zustand eingetreten ist, ein Stückchen Calciumcarbid in die Aushöhlung, so schmilzt dieses sofort unter Entwickelung von Dämpfen, die aber kein Acetylen bilden, und man findet nachher einen Rückstand von Kohle in der Aushöhlung. Es scheint also, dass das eingeführte Carbid dissoziiert und nicht als solches verflüchtigt wird und dass die Dissoziationstemperatur des Carbids unterhalb der Verflüchtigungstemperatur des Kohlenstoffs liegt.

Die Tension des Bogens ändert sich mit der Natur des umgebenden Mediums. Wenn im Kohlekalkgemisch die Spannung nach Erreichung der stationären Temperatur 18 bis 20 Volt beträgt, kann sie unter gleichen Umständen in einem Gemisch von Kohle mit Manganoxyd bis auf 10 Volt heruntergehen. Im letzteren Falle ist die gebildete Aushöhlung viel umfangreicher.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Akkumulatorplatte. — Lehmann und Mann in Berlin. — D. R. P. 100 131.

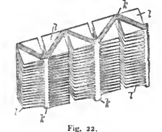


Fig. 22.

Der wellen- oder zickzackförmig gestaltete Kern *k* ist auf beiden Seiten mit dreieckigen Lappen *l* versehen. Letztere liegen in geringen Abständen über einander und können schneidenartig zugespitzt sein. Ferner können die Lappen auf beiden Seiten wie auch die Lappen zweier benachbarter Reihen auf einer Seite des Kernes versetzt angeordnet sein.

Isolirender Träger für die Elektroden galvanischer Elemente. — Hydra-Werke Krayn & König in Berlin. — D. R. P. 100 132.

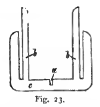
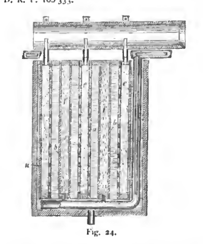


Fig. 23.

Zwei U-förmige, aus isolierendem Stoffe hergestellte Körper obenstehender Form werden kreuzförmig bei *a* ineinander gefügt. Die zylinderförmigen Elektroden werden so eingesetzt, dass die Streifen *b* die beiden Elektroden von einander trennen. Indem letztere auf dem Streifen *c* ruhen, kann der sich am Gefässboden absetzende Zinkschlamm nicht einen Kurzschluss zwischen beiden Elektroden herbeiführen.

Galvanische Batterie mit Zuführung neuer und Abführung der erschöpften wirksamen Masse. — Henry Kasper Hess in Syracuse, New-York. — D. R. P. 100 333.


Fig. 24.

Die wirksame Masse *e f* wird in körnigem oder halbflüssigem Zustande während des Betriebes durch Rohrleitungen, die mit geeigneten Speisevorrichtungen versehen sind, den hohlen Elektrodenkörpern *a b* zugeführt. Letztere haben poröse oder perforierte Seitenwände. Die zersetzte wirksame Masse wird in gleicher

Weise entfernt und mittelst Pumpe einer geeigneten Vorrichtung zugeführt, um regeneriert zu werden.

Verfahren zur Herstellung von Sammler-Elektroden. — Henri Pieper Fils in Lüttich. — D. R. P. 100 134.

Die Herstellung von Elektroden mit Nuten von schwalbenschwanzförmigem Querschnitt zur Aufnahme der wirksamen Masse erfolgt in der Art, dass eine Bleiplatte, welche auf der einen Seite rechtwinklig abstehende Rippen besitzt, mit der Rippenseite nach innen gekehrt zu einem Hohlzylinder derart umgeformt wird, dass die Rippen parallel zu dessen Achse verlaufen. Die wirksame Masse wird vor dem Umformen der Platte in die Nuten eingestrichen.

Verfahren zum Aufbau von primären oder sekundären galvanischen Elementen. — C. L. R. E. Menges im Haag. — D. R. P. 100 135. (Zusatz zum Patente No. 83 627 vom 20. April 1895).

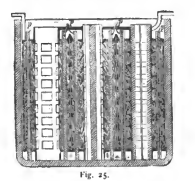


Fig. 25.

Je zwei Elektroden verschiedener Polarität nebst der dazwischen liegenden porösen Scheidewand *p* sind zu konzentrischen Hohlkörpern umgestaltet und gemäss

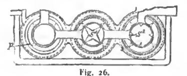


Fig. 26.

dem Hauptpatent zusammengestellt. Die Hohlkörper können jede beliebige Form aufweisen, mit Rippen versehen sein und durch feste Kerne jeglicher Gestalt S^1 S^2 gestützt sein.

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Azo- und Hydrazoverbindungen. — Anilinöl-Fabrik A. Wülfing in Elberfeld. — D. R. P. 100 234.

Die Anwendung neutraler Alkalisalze organischer Säuren, um die alkoholische Lösung der Nitroverbindungen (Kathodenflüssigkeit) leitend zu machen, beseitigt die Uebelstände, die der Zusatz von freiem Alkali zu den genannten Lösungen mit sich bringt. Vorteile dieser Verbesserung sind einerseits in der Erzeugung konzentrierter Lösungen von Nitrokörpern — da auch die organischen Salze in Alkohol löslich sind — mithin in der rasch erfolgenden Reduktion zu erblicken, andererseits bleibt, da die organischen Säureionen relativ geringe Wanderungsgeschwindigkeiten haben, die Kathodenflüssigkeit reicher an zur partiellen Neutralisation dienenden Säureionen, als dies sonst der Fall wäre.

Als Anodenflüssigkeit dient, wenn überhaupt Scheidung der Elektrolyten nötig ist, ein beliebiges Alkalisalz, dessen Anionen keine störenden Produkte liefern, z. B. Na_2SO_4 in wässeriger Lösung. Die Kathoden bestehen aus Platten oder Drahtnetzen von Nickel oder Eisen.

Unter diesen Umständen verläuft die Reduktion in der Wärme sehr glatt und so, dass die Reduktion der Nitrokörper zum Azokörper viel energischer als die weitere Reduktion zum Hydrazokörper vor sich geht. Darauf beruht die Darstellung der Azokörper als Zwischenprodukte und die Beschleunigung des Reduktionsprozesses. Die Hydrazokörper krystallisiren nach Beendigung des Prozesses fast vollkommen rein aus nach dem Abdestillieren eines Theiles des Lösungsmittels. Letzteres kann ein Alkohol (Aethylalkohol), ein fettes Keton (Aceton) oder eine Mischung beider Stoffe sein.

Man löst z. B. 1 kg o-Nitrotoluol und $^1/_4$ kg Natriumacetat in 8 kg Alkohol (70 proc.), füllt die Lösung in die Kathodenkammer und lässt bei Siedehitze zuerst 780 Ampèrestunden (Stromdichte 1000—1600 Ampère auf 1 qm) einwirken. Es erfolgt Reduktion zu o-Azotoluol. Dann lässt man weitere 200—210 Ampèrestunden (200—100 Ampère auf 1 qm abnehmende Stromdichte) auf das gebildete Azoprodukt einwirken. Man destilliert hierauf einen Teil des Alkohols ab und lässt die Kathodenflüssigkeit erkalten. Es krystallisiert nahezu reines o-Hydrazotoluol aus. Ausbeute 85 Proz. der Theorie.

Flüssigkeitswiderstand, bei welchem das Gefäss mit beiden Elektroden beweglich ist. — Georg Dettmar in Linden vor Hannover. — D. R. P. 100 390.

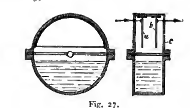


Fig. 27.

Dieser Flüssigkeitswiderstand zur allmäligen Veränderung des Widerstandes mittelst einer leitenden Flüssigkeit und zweier Elektroden ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden *a b* gegen einander sowohl als auch gegen das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss *c* unveränderlich festliegen und die Widerstandsveränderung nur dadurch bewirkt wird, dass das Gefäss mitsamt den Elektroden in seiner Lage so verändert wird, dass die Flüssigkeit, welche das Bestreben hat, immer an den tiefsten Stellen des Gefässes sich zu befinden, die Elektroden mehr oder weniger berührt.

Das Gefäss kann auch aus zwei von einander isolierten Teilen bestehen. Diese Teile werden dann selbst als Elektroden benutzt.

Darstellung von α-Mononitronaphtalin auf elektrolytischem Wege. — H. Tryller in Sondershausen. — D. R. P. 100 417.

Salpetersäure vom spezifischem Gewicht 1,25 löst Naphtalin nicht mehr und greift es auch beim Erwärmen nicht an. Leitet man jedoch einen elektrischen Strom durch die Säure, während man Naphtalin darin verteilt, so findet glatt Nitrierung zu α-Nitronaphtalin (Schmelzp. 61°) statt. Das Verfahren gewährt also den Vorteil, dass man zur Nitrierung eine sehr schwache Säure, die sonst einen Zusatz von konzentierter Schwefelsäure erfordern würde, anwenden kann. Da ferner α-Mononitronaphtalin durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 sich leicht in Dinitronaphtalin überführen lässt, so bietet das neue Verfahren indirekt auch die Möglichkeit, Dinitronaphtalin ohne Anwendung von Schwefelsäure darstellen zu können.

Elektrischer Schmelzofen. — Isajah Lewis Roberts in Niagara-Falls. — D. R. P. 100 476.

Die Sohle des Ofens wird durch ein endloses Transportband gebildet, welches an dem einen Ende mit dem Rohmaterial (Kohle und Kalk) kontinuirlich beschickt wird und letzteres in den Bereich zweier seitlich in die Masse eingeführter Elektroden bringt. Durch einen zwischen den Elektroden erzeugten Lichtbogen findet die stetige Umbildung der Rohmasse statt, die hierbei in einer ununterbrochenen Platte von durch den regelbaren Abstand der Elektroden bestimmter Breite gewonnen wird.

Elektrischer Ofen mit Glühleiter. — Hudson Maxim in London und William Henry Graham in Trowbridge. — D. R. P. 100 477.

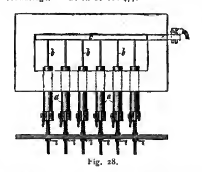


Fig. 28.

Zwei oder mehrere getrennte Elektroden *a* sind für sich mit den Leitungen eines Mehrphasenstromes verbunden, dessen Phasenzahl gleich ist der Anzahl der Elektroden. Jede der Elektroden *a* ist ferner durch einen den Glühleiter bildenden Kohlestift *b* mit einer gemeinsamen Elektrode *c* verbunden, durch welche die Rückleitung des Stromes zur Maschine erfolgt.

Galvanisches Element mit innerem Flüssigkeitsvorrat. — Carl König in Berlin. — D. R.-P. 100554 (IV. Zusatz zum Patente No. 88613 und III. Zusatz-Patent 99573).

Die Flüssigkeit im inneren Hohlraum des Kohlencylinders des durch Patent No. 88613 geschützten Elements wird mit porösen oder sonstigen Flüssigkeit aufnehmenden Stoffen gemischt, um das schnelle Abfliessen der inneren Flüssigkeit nach aussen zu verhindern, die Höhe des Flüssigkeitsstandes annähernd konstant zu erhalten und den Verbrauch des Flüssigkeitsvorrates zu verlangsamen.

Verfahren zur Darstellung von blauen basischen Triphenylmethanfarbstoffen. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — D. R.-P. 100556.

Blaue basische Farbstoffe, welche in Bezug auf Schönheit und Klarheit der Nüance alle bisher bekannten blauen Theerfarbstoffe weit übertreffen, werden dadurch erhalten, dass man die Homologen des Triamidotriphenylmethans (Leukaniline) in Form ihrer Chlorhydrate mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Schwefel in der Kälte behandelt und die so gewonnenen Produkte in saurer, wässeriger Lösung der Oxydation unterwirft. Die Oxydation kann auch auf elektrolytischem Wege bewirkt werden.

Eine endgiltige Aufklärung der chemischen Konstitution dieser merkwürdigen neuen Farbstoffgruppe ist bisher noch nicht gelungen; aus der qualitativen und quantitativen Analyse ist nur zu entnehmen, dass die Farbstoffe Salze einer schwefel- und sauerstoffhaltigen Farbbasis sind, welche sich von dem Ausgangsmateriale, einem Homologen des Paraleukanilins, durch den Eintritt der SO_2-Gruppe ableitet.

Elektroplattirapparat. — John Eborall Hartley und Herbert Edward Hartley in Birmingham. — D. R.-P. 100619.

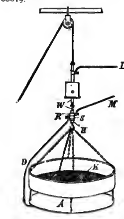


Fig. 29.

Der zum Elektroplattiren kleinerer Gegenstände bestimmte Apparat besteht aus dem Kathodenbehälter *K* und der darunter befindlichen Anode *A*. Beide sind frei beweglich aufgehängt und erhalten während des Elektroplattirens gleichzeitig eine drehende und eine rüttelnde Bewegung. Die Stromzuführung zur Kathode erfolgt durch die Leitung *L* und die Welle *W*, die zur Anode durch die Leitung *M* und die beiden auf der isolierten Welle *W* sitzenden Ringe *R* und *S*, von denen *R* lose aufgestreift ist, während der untere auf der isolierten Rohrhülle *H* befestigte Ring *S* durch den Draht *D* mit der Anode *A* leitend verbunden ist.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittelst des elektrischen

Stromes. — Walther Löb in Bonn. — D. R.-P. 100610.

Bei den Reduktionen aromatischer Nitrokörper vermittelst des elektrischen Stromes ist die Möglichkeit gegeben, bestimmte Phasen der Reduktion durch geeignete Zusatzmittel festzulegen. Setzt man bei der Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung Formaldehyd zu, so gelangt man zu Körpern, in welchen der Formaldehyd stets in die p-Stellung zur Nitrogruppe getreten ist. Die erhältlichen Kondensationsprodukte sind abhängig von der Wahl der Stromdichte und Natur der den Reaktionsflüssigkeiten zugesetzten Säuren. Wenn z. B. eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol unter Zusatz von Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure der kathodischen Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird, so bildet sich p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol. Ersetzt man die Schwefelsäure durch Salzsäure, so muss die Stromdichte mindestens 2—2,5 Ampere, die Temperatur mehr als 35° betragen.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte sollen zur Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten der Farbstofffabrikation dienen.

Elektrische Sammelbatterie. — Albert Tribelhorn in Buenos-Ayres. — D. R.-P. 100776.

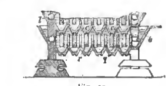


Fig. 30.

Die Sammelbatterie weist gefässförmige, über einander gestellte Elektroden auf, welche aus einer zickzack- oder wellenförmigen Bodenplatte *e* bestehen, welche an ihren höchsten und niedrigsten Stellen abwechselnd nach oben und unten gerichtete prismatische Masseblöckchen bezw. von Masse überzogene Metallblöckchen oder Streifen *q*, *r* trägt. Die Elektroden sind durch Glaskugeln *l* von einander isoliert.

ALLGEMEINES.

Lacke für elektrolytische Zellen. Nach »Revue ind.« mischt man a) 8 T. Harz, 20 T. Guttapercha und 10 T. gekochtes Leinöl, b) 150 T. Burgunderpech, 25 T. Guttapercha und 25 T. pulverisierten Bimsstein. Der Bimsstein wird der geschmolzenen Guttapercha zugesetzt und dann das Pech mit dem Ganzen gemischt. Mehrere Lagen des Lackes sind nötig. Die Oberfläche kann mit heissem Eisen geglättet werden. Für kleine elektrische Zellen ist ein Celluloidlack angebracht, den man durch 2 bis 3tägiges Macerieren von Celluloidspänen in Aceton erhält.

Molekulare Vorgänge beim Polieren spröder Körper. Im Verein für Naturwissenschaft zu Braunschweig sprach vor einiger Zeit Dr. A. Miethe über diesen Gegenstand und bei der Wichtigkeit desselben insbesondre für die Galvanoplastik entnehmen wir dem Vortrage folgendes: Verfasser präcisierte zunächst die Begriffe »schleifen« und »polieren« dahin, dass das Schleifen eines Körpers stattfindet, wenn derselbe mit einem Material gerieben wird, welches härter ist als er selbst, während ein Polieren nur bei Anwendung solcher Materialien eintritt, welche weicher oder höchstens ebenso hart sind als der verarbeitete Körper. Wesentlich für die Technik des Polierens, wie für die theoretische Erklärung der dabei stattfindenden molekularen Vorgänge ist der Umstand, dass die Unterlage, auf welcher das Poliermittel in Anwendung gebracht wird, stets wieder weicher sein muss, als dieses selbst, z. B. Leder, Papier, Wachs etc. Beobachtungen, die der Vortragende beim Polieren des Bernsteins gemacht hat, machen es ihm wahrscheinlich, dass hierbei die Unebenheiten auf der Oberfläche des Körpers nicht abgescheuert, sondern gewissermassen, vielleicht infolge einer durch die Reibungswärme herbeigeführten Verflüssigung der äussersten Oberflächenschicht, ausgewalzt werden. Daraus erklärt sich die ausserordentlich dichte und feine Struktur der Oberfläche polierter Körper. Von Wichtigkeit ist das optische Verhalten polierter Oberflächen. Wenn ein Lichtstrahl schief auf eine Körperfläche fällt, deren Strukturelemente verschwindend klein sind im Vergleich an seiner Wellenlänge, so wird er beim Durchgang durch den Körper gebrochen. Ein solches Grössenverhältnis besteht aber zwischen den Strukturelementen polierter Oberflächen und der Wellenlänge aller Lichtstrahlen, auch der ultra-violetten; daher unterliegen diese sämtlich bei der Passierung solcher Flächen der Brechung. Wird indess eine polierte Oberfläche von Strahlen getroffen, deren Wellenlänge nicht grösser, sondern womöglich kleiner als die Strukturelemente derselben ist, so müssen sich solche Strahlen verhalten, wie Lichtstrahlen beim Auftreffen auf rauhe Flächen, d. h. sie geben diffus ohne erkennbare Brechung weiter. Redner meint nun, dass die bis jetzt beobachtete Nichtbrechbarkeit der Röntgenstrahlen möglicherweise auf diesen Umstand zurückzuführen sein dürfte, da die Wellenlänge dieser Strahlen mindestens 15mal kleiner ist als die der äussersten ultra-violetten Lichtstrahlen. Prof. Dr. Elster (Wolfenbüttel) bemerkt hierzu, dass diese Vermutung auch bereits von J. J. Thomson ausgesprochen worden sei.

Resultate von Versuchen mit Salmiakcalcidum. Da das Salmiakcalcidum, hergestellt von der chemischen Fabrik Busse in Hannover, als Ersatz für den bisher üblichen Salmiak zur Füllung von Primär-Elementen dienen soll, wurde die Untersuchung in der Weise durchgeführt, dass von zwei gleichen Elementen neuester Konstruktion das eine mit einer normalen Salmiaklösung, dass andere mit Salmiakcalcidum gefüllt und unter genau gleichen Verhältnissen verglichen wurden.

Die Elemente ergaben im offenen Zustande fast gleiche Spannung. Dieselbe betrug bei Füllung mit Salmiak 1,633 Volt, bei der Füllung mit Salmiakcalcidum 1,657 Volt.

Zur Untersuchung über die Leistungsfähigkeit wurden beide Elemente zu gleicher Zeit mit einem Widerstande von 10 Ohm geschlossen, und die Spannung an den Klemmen während der Dauer von 45 Tagen (ent-

sprechend dem Abfall, anfangs zehnmal täglich, am Schluss in Abständen von mehreren Tagen) beobachtet.

Die Spannung betrug nach dem	Bei Füllung mit Salmiak	Bei Füllung mit Salmiakcalcidum
1ten Tage	1,241 Volt	1,329 Volt
5 » »	1,093 »	1,219 »
10 » »	0,970 »	1,125 »
15 » »	0,900 »	1,060 »
20 » »	0,839 »	0,987 »
25 » »	0,770 »	0,909 »
35 » »	0,510 »	0,650 »
45 » »	0,250 »	0,330 »

Die Leistung der beiden verschieden gefüllten Elemente ergab sich in Wattstunden wie folgt:

Leistung in den	Bei Füllung mit Salmiak	Bei Füllung mit Salmiakcalcidum
ersten 15 Tagen	40,5 Wattstunden	50,7 Wattstunden
» 30 „	64,0 »	83,3 »
» 45 »	72,0 »	96,7 »

Daraus ergiebt sich, dass ein Element bei Salmiakcalcidum-Füllung wesentlich leistungsfähiger ist, als bei gewöhnlicher Salmiak-Füllung, und zwar beträgt die

Mehrleistung in den ersten 15 Tagen . . 25 pCt.
» » » 30 » . . 30 »
» » » 45 » . . 33²/₃ »

Da der Wert eines Elementes bei vielen Verwendungsarten durch den Zeitraum bestimmt ist, in welchem die Spannung desselben auf einen gewissen Wert gesunken ist, sollen noch die diesbezüglichen Ergebnisse zusammen gestellt werden:

Die Spannung ist gesunken bis	Bei Füllung mit Salmiak	Bei Füllung mit Salmiakcalcidum
1,2 Volt	nach 1,6 Tagen	erst nach 6 Tagen
1,1 »	» 4,8 »	» » 11,7 »
1,0 »	» 7,8 »	» » 19,2 »
0,9 »	» 15,2 »	» » 25,6 »
0,8 »	» 23,3 »	» » 30,6 »

Diese Zahlen zeigen, dass die Haltbarkeit bei Füllung mit Salmiakcalcidum eine wesentlich höhere ist, als bei Füllung mit gewöhnlichem Salmiak. Nimmt man als Durchschnittswert der niedrigsten Spannung 1,0 Volt an, so ergiebt sich eine 2½mal grössere Haltbarkeit bei Füllung mit Salmiakcalcidum gegenüber Salmiak.

Linden, 27. Juli 1898.

gez. Georg Dettmar, Oberingenieur.

Befund beim Auseinandernehmen obiger Elemente: An dem mit Salmiak bedienten Elemente war das Zink mit einer starken, festen Oxydschicht belegt, nach dessen Entfernung zeigte sich das Zink teilweise durchlöchert.

An dem mit Salmiakcalcidum bedienten Elemente war das Zink blank und nicht angefressen.

Linden, den 1. August 1898.

Busse, Chemiker.

Die Elektrochemie auf der Welt-Ausstellung im Jahre 1900. Die 24. Klasse fährt unter der Leitung von M. Moissan eifrig in ihren Arbeiten fort. Bei der letzten Sitzung am Quai d'Orsay wurde den Mitgliedern der Klasse der Plan der Plätze vorgelegt, welche die Ausstellungsverwaltung für die Elektrochemie vorgesehen hatte. Die Klasse wird demnach in dem Elektrizitätsgebäude zwei Plätze zur Verfügung haben, einen im Parterre und einen zweiten im ersten Stock im Ehrensaale.

Ausserdem hat M. Moissan einen isolierten Pavillon für seine Zwecke erhalten, welcher eine bequeme Aufstellung der elektrischen Oefen und aller Apparate, die für den guten Zustand anderer Ausstellungsobjekte von Schaden sein könnten, gestatten wird.

M. Moissan war in der angenehmen Lage, mitteilen zu können, dass die elektrische Kraft zum Betriebe der Apparate gratis geliefert wird. Deswegen ist es für die Aussteller dringend notwendig, möglichst schnell ihre Zulassungsgesuche einzusenden und die Strommengen anzugeben, welche sie benötigen würden.

Ueber **„das deutsche Patentgesetz und die Hilfsmittel des Ingenieurs"** hat Geh. Regierungsrat Professor Riedler kürzlich einen Aufsatz in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure veröffentlicht, worin er verschiedene Mängel unseres Patentwesens bespricht. Bekanntlich ist der Begriff der Erfindung im Patentgesetz nicht festgelegt und es ist auch noch nicht gelungen, eine Definition dieses Begriffes zu finden, die allgemeine Anerkennung erlangt hätte. Auch die Praxis des Patentamtes bietet dafür keinen zuverlässigen Anhalt, da seine Entscheidungen feststehende Grundsätze vermissen lassen. Riedler führt aus, dass unter dieser Unsicherheit ganz besonders die Ingenieure zu leiden haben. Für die Erfindungsthätigkeit des Ingenieurs ist kennzeichnend, dass sie wissenschaftliche Erkenntnis unter Benutzung wissenschaftlicher Hilfsmittel, wie sie Mathematik und Mechanik bieten, für bestimmte technische Zwecke zur Anwendung bringt. Durch dieses Vorgehen auf wissenschaftlich klar erkannter Grundlage ist die Erfindungsthätigkeit des Ingenieurs so ausserordentlich fruchtbar geworden, hat sie die grossen technischen Fortschritte der neueren Zeit erzielt. Die technische Anwendung ergiebt sich aber keineswegs von selbst aus der wissenschaftlichen Erkenntnis, sondern setzt besondere Geistesarbeit und einen Erfindungsgedanken voraus. Dies wird von Theoretikern gewöhnlich verkannt, und leider ist auch im Patentamt die Neigung hervorgetreten, technischen Verbesserungen den Erfindungscharakter abzusprechen, weil sie auf bekannter wissenschaftlicher Grundlage beruhen. Gegen diese die Schwierigkeit der technischen Anwendung unterschätzende Auffassung wendet sich der Riedler'sche Aufsatz insbesondere. Würde sie allgemeine Geltung gewinnen, so würde der grössten Zahl der Ingenieurerfindungen der staatliche Schutz entzogen werden. Dies hiesse aber den Nutzen, den eine gesunde Patentgesetzgebung der industriellen Entwicklung gewähren soll, vereiteln und zugleich der deutschen Industie im internationalen Wettkampfe schweren Schaden zufügen.

Elektrizität ist eine „fremde bewegliche Sache". So entschied im Gegensatz zu einem Reichsgerichts-Erkenntnis die Strafkammer in Elberfeld, wie die »Köln. Volks-Ztg.« berichtet. Der Monteur Anton Peters wohnte während der Zeit seiner Beschäftigung bei der Anlage eines städtischen Licht- und Kraftwerkes in Wülfrath dort bei dem Wirt Theod. Küppers und legte, um das von ihm gemietete Zimmer elektrisch zu beleuchten, heimlich eine Drahtleitung an die Stromleitung des Lichtwerkes. Als er von Wülfrath wegzog, machte ihm der Wirt das nach. Sie standen deshalb beide wegen Diebstahls vor Gericht. Die Strafkammer erklärte Elektrizität für eine »fremde bewegliche Sache« im Sinne des Diebstahls-Paragraphen, dabei betonend, dass eine grundsätzliche Entscheidung der Frage notwendig sei, am die noch herrschende Unsicherheit bei der rechtlichen Beurteilung aus der Welt zu schaffen.

Der Stand der Akkumulatorentechnik. In einer der letzten Sitzungen des Vereins deutscher Maschinen-Ingenieure sprach Zivilingenieur Dr. Müllendorf über den gegenwärtigen Stand der Akkumulatoren-

technik, ein bei der heutigen Entwickelung des Strassenbahnwesens ganz zeitgemässes Thema. Wie der Vortragende darlegte, sind die Feinde der elektrochemischen Akkumulatoren: unvorschriftsmässige Behandlung durch das Bedienungspersonal, fremde Beimischungen in der Füllflüssigkeit, starke Stromstösse und mechanische Erschütterungen. Gegen die beiden ersten Feinde verwendet man gedruckte Bedienungsvorschriften und bringt die Bedienungsmannschaft in die Lage, jede neue Lieferung von Wasser oder Säure leicht und bequem auf ihre Reinheit, insbesondere auf das Vorhandensein von Chlor zu prüfen. Die Lebensdauer einer Akkumulatoren-Batterie ist nicht allein von ihrer Konstruktion und Behandlung abhängig, sondern auch durch die Stromstärke bedingt, mit der die Batterie entladen wird. Je kleiner bei der Entladung die spezifische Stromdichte, d. i. die Stromstärke für jeden Quadratmeter Oberfläche der positiven Platte ist, um so grösser ist die Lebensdauer der Platte. Der Vortragende besprach die unter diesem Gesichtspunkte ersonnenen verschiedenen Platten-Einrichtungen, d. i. die verschiedenen in der Praxis eingeführten Rippenanordnungen und die zur Erzielung der Rippen angewandten Verfahren. Bei den neuesten Konstruktionen überschreitet die abgewickelte Oberfläche den 15fachen Betrag der scheinbaren, und auf den Quadratmeter abgewickelter Oberfläche entfallen noch nicht 30 Gramm Plattengewicht. Die positiven Platten werden im Säurebade unter der Einwirkung des elektrischen Stromes mit einem feinen Überzuge von Bleisuperoxyd versehen. Die Beanspruchung solcher Elektroden kann ohne irgend welche Bedenken einen ziemlich hohen Betrag erreichen. Als negative Platten werden allgemein gegossene Bleigitter, deren Hohlräume mit einer Sauerstoffverbindung des Bleis, Bleiglätte oder Mennige, gefüllt werden, verwandt. Die mechanischen Erschütterungen rufen in besonders hohem Masse das Ablösen aktiver Masse hervor. In den in Berlin umlaufenden elektrischen Strassenwagen mit gemischtem Betriebe sind je 200 Akkumulatorenzellen untergebracht und in Reihe geschaltet. Nach Zurücklegung von 12 000 Wagenkilometern muss der Bodensatz entfernt werden, was für jeden Wagen 5 bis 6 Stunden beansprucht. Um die Stösse thunlichst zu mildern, sind die Platten in Kästen aus Hartgummi eingebaut, die gegeneinander noch durch Puffer aus Weichgummi weich gelagert sind. Eine Batterie von 200 Zellen wiegt über 2,5 Tonnen; das Gewicht eines mit 40 Fahrgästen und 2 Bedienungsmannschaften besetzten Wagens beträgt an 20 Tonnen. Die Geschwindigkeit der Wagen mit Batteriestrom beträgt über 20 km, die der Wagen mit Netzstrom etwa 30 km in der Stunde. Eine grosse Schwierigkeit beim gemischten Betriebe bildet die Isolierung der Batterie. Diese Isolierung wird erschwert durch den Austritt der Säure aus den Gefässen, eine Folge der Gasentwickelung. Nach dieser Richtung sind in der letzten Zeit jedoch erhebliche Fortschritte zu verzeichnen, sodass auch der in den Wagen häufig bemerkbare unangenehme Geruch bald verschwinden dürfte. Der Vortragende kam zum Schlusse, dass die Akkumulatorentechnik überhaupt aus dem Stadium der reinen Empire herausgetreten ist und sich gegenwärtig auf der Bahn methodischen Fortschritts und auf wissenschaftlicher Grundlage befindet.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Lüpke, Dr. Robert, Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 77 in den Text gedruckten Figuren und 28 Tabellen. Berlin 1899. Verlag von Julius Springer. Preis M. 5.

Schon beim Erscheinen der ersten Auflage (diese Zeitschr. II. 118), sowie bei dem der zweiten (ibidem III. 116) haben wir die Vorzüge dieses ausgezeichneten Werkes gebührend gewürdigt und wenn diesen beiden Auflagen so rasch die dritte folgt, so spricht dieser Umstand allein schon für dasselbe mehr, als wir noch sagen könnten; deshalb begnügen wir uns, unsere Leser auf das Erscheinen desselben aufmerksam zu machen.

Dammer, Dr. O. Handbuch der chemischen Technologie. V. Band. Mit 213 in den Text gedruckten Figuren. Stuttgart 1898. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 18.—.

Von dem grossen Werke liegt nunmehr der fünfte Band vollendet vor, und damit ist auch das ganze Werk abgeschlossen. Derselbe behandelt die Gebiete der Textilindustrie mit allen ihren Nebenzweigen, Gerberei, Leime, Knochenverarbeitung, Milch, Fleisch, Abwässer, Düngemittel, Sprengstoffe, Metallfärbung, Metallüberzüge, Galvanoplastik und Galvanostegie, Elektrochemie. Schon wegen dieses letzten Kapitels wird das Werk unsere Fachgenossen besonders interessieren, umsomehr, da auch der fünfte Band alle die vielen Vorzüge wieder in sich vereinigt, welche schon seine Vorgänger auszeichneten.

Biedermann, Dr. Rudolf, Technisch-chemisches Jahrbuch 1897—1898. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie vom April 1897 bis April 1898. Zwanzigster Jahrgang. Mit 170 in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1899. Carl Heymann's Verlag. Preis Mark 15.

Seit einer Reihe von Jahren ist das »Technisch-chemische Jahrbuch« rühmlichst bekannt und der nunmehr vorliegende zwanzigste Jahrgang ist ein würdiger Nachfolger seiner Vorgänger. Es ist eine unendliche Menge wertvollen Materials mit bewunderungswürdigem Fleisse in ihm gesammelt und dasselbe erstreckt sich über alle Zweige der chemischen Technik. Die Auswahl der Abhandlungen, über welche berichtet wurde, ist mit grosser Sorgfalt getroffen, das Wichtige ist mit Verständnis vom Unwichtigen geschieden. Besonders wertvoll sind die zahlreichen statistischen Nachweise und auch unser engeres Fachgebiet, die Elektrochemie, hat gebührende Würdigung gefunden, sodass wir den neuen Jahrgang gleich den früheren mit gutem Gewissen der Beachtung empfehlen können.

Liebetanz, Fr., Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylentechnik. Nach den neuesten Fortschritten und Erfahrungen geschildert. Mit 257 Ab-

bildungen und 7 Tafeln. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1899. Verlag von Oskar Leiner. Preis M. 12.

In dem kurzen Zeitraume von 2 Jahren ist bei diesem Werke der ersten Auflage die zweite gefolgt und wer den äusseren Umfang der beiden vergleicht, kann schon aus diesem allein ermessen, welchen Fortschritt in der Zwischenzeit die Acetylenindustrie gemacht hat. Die nun vorliegende neue Bearbeitung stellt ein Kompendium im vollsten Sinne des Wortes dar. Es giebt keine einzige Frage auf dem ganzen Gebiete der Calciumcarbidfabrikation und Acetylengewinnung, welche in demselben nicht ihre ausführlichste Darstellung fände. Und nicht nur dieses Gebiet selbst, sondern alles, was noch zu demselben in irgend einer Beziehung steht, ist einer eingehenden Würdigung unterzogen, so finden wir, um nur einige Beispiele anzuführen, fast alle bis jetzt bekannten Formen von Brennern, Unverhütungsvorschriften, einen Vortragsentwurf für städtische Acetylenbeleuchtungsanlagen u. s. w. Die ungemein zahlreichen Abbildungen und 7 Tafeln bilden eine wertvolle Beigabe und das ausgezeichnete und vorzüglich ausgestattete Werk wird sicherlich in den weitesten Kreisen willkommen sein.

Jaubert, George F., L'Industrie du goudron de houille. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Paris, Gauthier-Villars, Editeur. Preis broschiert Frcs. 2,50, kartonniert Frcs. 3.

Die Chemie des Steinkohlentheeres ist eines der wichtigsten Gebiete der organischen Chemie und das vorstehende Werkchen giebt einen guten Ueberblick über diesen Zweig, sowie die aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Produkte.

Kohlrausch, Dr. W., Geheimer Regierungsrat und Professor an der Technischen Hochschule zu Hannover. **Das Gesetz betreffend die elektrischen Masseinheiten und seine technische und wirtschaftliche Bedeutung.** Berlin, Julius Springer, München, R. Oldenbourg, 1899. Preis M. 2.

Eine der wichtigsten technischen Zeit- und auch in mancher Hinsicht Streitfragen ist das Gesetz betreffend die elektrischen Masseinheiten. Bei der grossen Bedeutung desselben erwirbt sich der Verfasser ein Verdienst, wenn er in dem vorliegenden Werkchen versucht, die deutsche elektrotechnische Industrie und sonstige an der Ausarbeitung dieses Gesetzes interessierte Kreise auf die grosse technische und wirtschaftliche Bedeutung hinzuweisen, sowie die bisher für Handel und Verkehr bestehenden ähnlichen Gesetzen kurz zu erläutern. Im Anschluss an Vorstehendes sind dann noch die Fragen erörtert, welche bei der weiteren Ausarbeitung des Elektrizitätsgesetzes zu lösen sein werden, und die Arbeit enthält auch einige für die bei der Ausarbeitung des Gesetzes beteiligten Behörden brauchbare Erfahrungen und Winke.

Remsen, Prof. Dr. Ira, Anorganische Chemie. Nach der zweiten Auflage des Originalwerkes mit Einwilligung des Verfassers bearbeitet von Prof. Dr. Karl Seubert in Hannover. Mit 2 Tafeln und 14 Textabbildungen. Tübingen 1899. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. Preis M. 10.

Ira Remsen's Anorganische Chemie hat schon bei ihrem ersten Erscheinen allseits eine beifällige Aufnahme, namentlich in den Kreisen der Studierenden gefunden, da die Klarheit der Sprache und die deutliche und leicht verständliche Wiedergabe des Gebotenen das Studium erfolgreich unterstützten. Diese erste Auflage war eine wörtliche Uebersetzung des englischen Originals, die vorliegende zweite ist insofern etwas bearbeitet, als mit Remsens Zustimmung das natürliche System der Elemente noch konsequenter als in der englischen Ausgabe zu Grunde gelegt wurde. Im übrigen aber wurde der Umfang des Stoffes und die Art der Darstellung im wesentlichen beibehalten und infolgedessen zweifeln wir nicht, dass auch die nunmehrige deutsche Ausgabe sich ebenso grosser Verbreitung erfreuen wird, als ihre Vorgängerin.

Heyne, Paul, Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. Band II. Englisch-Spanisch-Deutsch. Dresden 1899. Verlag von Paul Gerhard Kühtmann. Preis geh. M. 4,80.

Dem ersten Bande dieses Werkes (diese Zeitschrift V. 156) ist nunmehr der zweite gefolgt. Beide Bände zeichnen sich durch eine reichhaltige Fülle von Material aus und es dürfte wohl keinen Ausdruck auf dem Gebiete der Elektrotechnik und Chemie geben, der in dem Wörterbuche nicht zu finden wäre. Wir haben uns durch vielfache Stichproben von der Vollständigkeit zu überzeugen gesucht und sind in unseren Erwartungen nie getäuscht worden. Infolge der elektrischen Kraftübertragung, welche in dem so kohlenarmen und erzreichen Spanien vielleicht in nicht allzu ferner Zeit eine elektrotechnische und elektrochemische Industrie wird erstehen lassen, wird auch für den deutschen und englischen Techniker bald die Zeit kommen, wo er sich mit der Sprache dieses Landes wird bekannt machen müssen und so ist der Gedanke, den Inhalt dieses Lexikons auf die spanische Sprache auszudehnen, sicher ein sehr zeitgemässer.

Annuaire pour l'an 1899. Publié par le bureau des longitudes. Avec des Notices scientifiques. Paris, Gauthier-Villars, imprimeur-libraire du Bureau des longitudes. Prix 1 Fr. 50 c.

Wie alle Jahre, so veröffentlicht auch in diesem das Bureau des Longitudes ihr Annuaire. Dasselbe enthält in einem kleinen, aber voluminösen Band, dessen Preis ein eminent niedriger ist, eine Unsumme von Notizen für den täglichen Gebrauch des Ingenieurs und Naturwissenschaftlers, und darunter auch vieles, was dem Physiker, Chemiker, Elektrochemiker, Elektrotechniker u. s. w. sehr willkommen sein wird.

Rodet, J., Distribution de l'Energie par Courants polyphasés Paris 1898. Gauthier-Villars, Editeur. Prix 8 Francs.

Das Werk enthält nach einer historischen Einleitung zunächst allgemeine Gesichtspunkte über die Mehrphasenströme, behandelt sodann die Erzeugung derselben, die Fortleitung und Transformation. Hieran schliessen sich die Motoren und die Elektrizitätszähler für die Mehrphasenströme, sowie die Beschreibung der Einrichtungen für die Uebertragung und Verteilung elektrischer Energie durch diese Art von Strömen. Die Darstellung ist eine sehr vollständige und lückenlose; alle Verhältnisse sind in reichlichem Massstabe mathematisch begründet und zahlreiche Illustrationen bilden eine wertvolle Beigabe des empfehlenswerten Werkes.

Wietlisbach, Dr. Victor, Handbuch der Telephonie. Bearbeitet von Dr. Robert Weber, Professor der Physik an der Akademie in Neuchâtel. Mit 372 Abbildungen. 24 Bogen. Gebunden 10 M. Wien 1899. A. Hartleben's Verlag.

In grosser Ausführlichkeit und sehr klarer Darstellung ist in diesem Buche Alles wiedergegeben, was auf dem Gebiete der Telephonie dem Fachmann zu wissen notig ist. Die verständliche Diktion macht das Werk aber auch für den Laien zum Studium geeignet. Das Material wurde von Dr. Wietlisbach viele Jahre hindurch gesammelt

und dann aus dessen Nachlass von Prof. Weber bearbeitet. Dieser Umstand erklärt die Gründlichkeit und seltene Vollständigkeit, in der das Werk sich nur repräsentiert.

Köhler, Richard, Oberlehrer am herzoglichen Ernst-Realgymnasium in Altenburg S.-A. **Das Aluminium, seine Darstellung, Eigenschaften, Verwendbarkeit und Verwendung.** Altenburg, Verlag der Schnuphase'schen Hofbuchhandlung, Max Lippold 1898. Zweite wesentlich vermehrte Auflage.

Vereinfachtes Waren-Verzeichnis zum Zolltarif. Handbuch für die zollamtliche, zoll- und handelsstatistische Deklarierung, Abfertigung und statistische Behandlung von Waren. Bearbeitet von H. Frantz, Zollamts-Assistent I. Kl. 2. Aufl. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig. Preis gebunden M. 3.—, in Wachsleinwand M. 3 50. Dazu Nachtrag I und Tekturen 80 Pf. Ferner eine Uebersichtstabelle sämtlicher zollstatistischer Nummern, Zolltarifpositionen und Zollsätze, aufgezogen 50 Pf., unaufgezogen 25 Pf.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutschland.

Anmeldungen.

Kl. 1. M. 15657. Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung; Zus. z. Pat. 92212. — Metallurgische Gesellschaft, A. G., Frankfurt a. M., Junghofstr. 14.

Kl. 1. M. 15658. Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung; 2. Zus. z. Pat. 92212. — Metallurgische Gesellschaft, A. G., Frankfurt a. M., Junghofstrasse 14.

Kl. 12. T. 5925. Apparat zur Ozonerzeugung. — Baron Henry Tindal, Amsterdam.

Kl. 21. A. 5339. Elektrischer Sammler. Charles Alker and Paul Mennessier, Brüssel, Rue Royale 121.

Kl. 21. G. 12667. Quecksilber-Voltameter. — Dr. Leo Gurwitsch, Thann im Elsass.

Kl. 21. L. 11510. Schaltung von Unipolarzellen zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom. — Carl Liebenow, Berlin NW., Luisenstr. 31a.

Kl. 21. P. 10022. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — Charles Pollak, Frankfurt a. M., Mainzerlandstr. 253.

Kl. 21. C. 7305. Sammlerelektrode. — Crowdus Accumulator Syndicate Limited, London.

Kl. 21. C. 7650 Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten für Elektrizitätssammler. — Crowdus Accumulator Syndicate Limited, London.

Kl. 21. P. 9483. Neuerung in der Anordnung von Sekundär-Batterieen. — Gustave Phillppart, Paris, Rue Jouffroy 26.

Kl. 40. W. 13880. Elektrischer Schmelzofen, insbesondere zur Darstellung von Calciumcarbid. — Corydon L. Wilson, Charles Muma, John W. Unger, Henry Schneckloth, Amos P. Brosius und Joseph C. Kuchel, Holstein V. St. A.

Kl. 40. H. 21226. Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen. Zus. z. Anm. B. 22094 40. — Dr. Emil Hilberg, Berlin, Schellingstr. 16.

Kl. 40. E. 5769. Verfahren zum Schmelzen und zur Ausführung chemischer Prozesse mittels elektrischer Widerstandserhitzung. Electric Reduction Co. Limited, London.

Kl. 40. H. 21225. Verfahren der elektrolytischen Zersetzung von Kalisalzen; Zus. z. Anm. H. 20936. — Dr. Emil Hilberg, Berlin, Schellingstr. 16.

Kl. 40 E. 5641. Schaltungsweise elektrischer Oefen bei Verwendung von mehrphasigen elektrischen Wechselströmen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 40. M. 16003. Aluminium-Magnesium-Legierung. Dr. Ludwig Mach, Jena.

Erteilungen.

Kl. 21. 101827. Vorrichtung zum Laden von Sammlerbatterieen mit einem über die zwei Hälften der Batterie verzweigten Wechselstrom; Zus. z. Pat. 94671. — O. Behrend, Frankfurt a. M., Unterlindau 67.

Kl. 21. 102200. Verfahren zur Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke. — Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Berlin-Essen a. R.

Kl. 21. 102237. Schutzwände mit Gasabsaugschloten für Sammler-Elektroden. — O. Helmes, Hildesheim, Steingrube 15a.

Kl. 40. 101832. Elektrischer Ofen. — Société des Carbures Metalliques, Paris. Vertreter Karl Heinrich Knoop, Dresden.

Kl. 40. 102241. Verfahren zum reduzierenden Schmelzen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 75. 102007. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten mit innerhalb von Heizrohren angeordneten Elektroden. — J. Sirotkin, Kiselewka, Gouv. Kiew.

Kl. 75. 102244. Kontaktkörper für katalytische Prozesse. — Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie vormals Wilhelm Grillo, Oberhausen, Rhld., u. Dr. M. Schroeder, Düsseldorf.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 107155. Aus einem Stück bestehende Träger für Akkumulatoren-Elektroden mit zwei parallelen, einander nicht berührenden und mit die aktive Masse durchdringenden Stiften versehenen Gittern. Accumulatoren-Fabrik Wüste & Rupprecht, Baden und Wien.

Kl. 21. 107448. Trogelement nach Art des Meidingerschen Elementes mit dicht unter dem Diaphragma gelagerter durchbrochener Elektrode, welche in einiger Entfernung über dem Trogboden gehalten wird. Columbus Elektrizitäts-Gesellschaft G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21. 108415. Akkumulatorplatte mit schräg nach unten gerichteten Aussparungen zur Aufnahme der aktiven Masse. Bruno Ulbricht, Halle a. S., Friedrichstr. 3.

Kl. 21. 108417. Rippenplatte für Stromsammler mit gegeneinander versetzten, senkrechten und wagerechten, nach aussen verjüngten Rippen. Vereinigte Akkumulatoren- & Elektrizitätswerke Dr. Pflüger & Co., Berlin.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. **Heft 3.** **1. Juni 1899.**

BERECHNUNG DES LEITUNGSVERMÖGENS VON LÖSUNGEN DER DOPPELSULFATE DES KUPFERS UND KALIUMS IN WASSER UND VON MISCHUNGEN AEQUIMOLEKULARER LÖSUNGEN VON ZINK- UND KUPFERSULFAT.

Von *E. H. Archibald.*

In einer Abhandlung [1] zeigte ich, dass für Mischungen von gelöstem Kalium und Natriumsulfat, falls dieselben nicht mehr als ein äquivalentes Gramm-Molekül pro Liter betragen, es mit Hülfe der Dissociationstheorie der Elektrolyse und durch Anwendung von Prof. Mac Gregors graphischer Methode zur Ermittelung der Ionisations-Koeffizienten in der Mischung, möglich sei, das Leitungsvermögen innerhalb oder wenig über der Grenze eines Beobachtungsfehlers zu berechnen. Das Leitungsvermögen von Mischungen gelöster Kalium- und Natrium-Chloride, die Bender gemessen hat, wurde von Prof. Mac Gregor [2] berechnet, welcher fand, dass es für Mischungen dieser Lösungen, deren Verdünnung mehr als zwei äquivalente Gramm-Moleküle per Liter betrug, möglich wäre, innerhalb der Grenzen eines experimentellen Fehlers das Leitungsvermögen festzustellen und zu berechnen. D. Mc Intosh [3] hat das Leitungsvermögen von Mischungen gelösten Kaliums und Salzsäure gemessen und berechnet, und gefunden, dass auch hier das Leitungsvermögen sich innerhalb der Grenzen experimenteller Fehler berechnen lässt bis hinauf zu einer mittleren Konzentration eines äquivalenten Gramm-Moleküls per Liter.

Nach Prof. Mac Gregors Anleitung habe ich die in dieser Abhandlung beschriebenen Beobachtungen gemacht, um festzustellen, ob das Leitungsvermögen sich auch berechnen lässt, falls eine Lösung ein Doppelsalz enthält und zwar auf Grund der Annahme, dass das Salz als Doppelsalz nicht in der Lösung existiert. Das hierzu verwendete Salz war das Doppel-Sulfat von Kupfer und Kalium.

Die Arbeit schloss in sich: Reinigung des Salzes und Wassers, Vorbereitung und Analyse einfacher Lösungen, bestehend aus den Bestandteilen des Doppelsalzes und Bestimmung ihrer Leitungsfähigkeit; Bestimmung des Verhältnisses der Konzentration der Ionen zur Verdünnung für diese einfachen Lösungen; Messung und Berechnung der Leitungsfähigkeit. Die Versuche fanden in dem physikalischen und chemischen Laboratorium von Dalhousie College statt.

[1] Transactions N. S. Inst. Science IX (1897) p. 291.

[2] Transactions N. S. Inst. Science IX (1896) p. 101.

[3] Transactions N. S. Inst. Science IX (1896) p. 122.

Reinigung des Materials.

Die Salze werden als chemisch rein von Eimer und Amend aus New-York bezogen. Dreimal liess man sie auskrystallisieren. Nicht die geringste Spur von Eisen oder andern Beimengungen konnte in dem Kupfersulfat entdeckt werden.

Das nötige Wasser wurde nach der von Hulett[4]) beschriebenen Methode gereinigt, ausser dass ein Zinn-Kondensator statt eines solchen aus Platin zur Verwendung kam. Man fand, dass es bei 18° C ein Leitungsvermögen besass, welches zwischen $0,88 \times 10^{-10}$ und $0,97 \times 10^{-10}$ schwankte, ausgedrückt durch das Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C. Es wurde in Flaschen aufbewahrt, welche mehrere Jahre diesem Zweck gedient hatten. Bei stärker verdünnten Lösungen, in denen gerade das Wasser die Leitungsfähigkeit der Lösung bewirkte, wurde die Leitungsfähigkeit des Wassers, welches zum Verdünnen einer Lösung diente, von der beobachteten Leitungsfähigkeit jener Lösung abgezogen.

Experimentelles Verfahren.

Einzelheiten über die Vorbereitung und Analyse einfacher Lösungen und das Messen der Leitungsfähigkeit ist in früher erwähnten Abhandlungen zu finden. Ich erwähne hier nur Punkte, in denen das Verfahren der heutigen Abhandlung sich von den früheren unterscheidet.

Die einzige Abänderung an dem Apparat war die Anwendung eines zylindrischen, elektrolytischen Gefässes. Dasselbe war 14 cm lang und hatte einen inneren Durchmesser von 3,3 cm. Es war mit kreisförmigen Elektroden aus starkem Platinblech versehen. Die Enden dieser Elektroden waren in kleine Glasröhren geschmolzen, welche durch das Gefäss reichten und an den Elfenbeindeckel gesiegelt waren. Die Elektroden wurden durch ein Gummiband fest in ihrer Stellung gehalten und verliefen über den Deckel bis auf den Boden des Gefässes. Da dies Gefäss lang und in allen Teilen von demselben Durchmesser war, so konnte es, dadurch dass man den Zwischenraum der Elektroden änderte, auch bei Lösungen Verwendung finden, die sich durch grosse Verdünnung auszeichneten.

Während man die Doppelsulfate von Kupfer und Kalium vorbereitete, wurden Lösungen eines jeden Salzes in derselben molekularen Konzentration angesetzt. Bei Kalium-Sulfat bereitete man diese Lösungen vor, indem man ein bekanntes Gewicht wasserfreien Salzes (dasselbe war durch ein Luftbad bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet worden) in Wasser auflöste, sodass man eine Lösung von bekanntem Volumen erhielt. Für das Kupfersulfat wurde eine Lösung angesetzt, der Schwefelgehalt durch Analyse festgestellt und die erforderliche Konzentration dadurch erhalten, dass man ein bekanntes Volumen Wasser einem bekannten Lösungs-Volumen zusetzte. Dann wurden gleiche Volumina dieser Lösung gemischt und die Mischung bei einer Temperatur unter 70° abgedampft. Liess man die Temperatur diesen Punkt überschreiten, dann schied sich eine hellgrüne Masse aus, welche nach Brunner[5]) ein basisches Doppelsalz von Kupfer und Kalium ist.

Wenn eine genügende Menge Doppelsalz vorbereitet worden war, wurden Teile abgewogen und, um die Zusammensetzung des Krystalls festzustellen, analysiert. Die in Anwendung gebrachte Methode war diejenige der Kupferbestimmung, indem man dasselbe in rein mettaliertem Zustand mit Hülfe von reinem Zink und Chlorwasserstoffsäure in einem Platintiegel ausfällte. Die Resultate dreier Bestimmungen stimmten bis auf 0,11 % überein und ergaben Krystalle von der Zusammensetzung $Cu K_2 (SO_4)_2 + 6 H_2O$.

Dann wurde eine Lösung des Doppelsalzes hergestellt und die Konzentration durch Bestimmung des Kupfers und Schwefels, welche in einem bestimmten Volumen der Lösung erhalten waren, geschätzt. Die Resultate der beiden Methoden stimmten bis auf 0,12% genau überein. Noch in höherem Masse verdünnte Lösungen wurden durch Zusetzen von Wasser hergestellt und ihre Konzentrationen berechnet. Kontroll-Analysen jedoch wurden erst gemacht, nachdem eine Anzahl Proben einige Verdünnungen erfahren hatten; stellte es sich als nötig heraus, dann wurden die berechneten Konzentrationen durch diese Resultate berichtigt.

Da das Verfahren bei der Berechnung die Kenntnis einer bemerkbaren Volumenveränderung bedingte, welche beim Mischen einfacher Lösungen eines jeden dieser Salze so stark auftrat, dass sie eine ebenso konzentrierte Lösung hervorrief, wie die Lösung des Doppelsalzes, so wurden Dichtigkeitsmessungen an einer Anzahl solcher Lösungen vorgenommen, bevor und nachdem die Mischung erfolgt war. Diese Messungen wurden mit Ostwalds Form des Sprengelschen Pyknometers vorgenommen. Sie mochten eine Ungenauigkeit von etwa 5 in der

[4]) Journ. Phys. Chem. Vol. I p. 91.

[5]) Pogg. Ann. 50, 43.

fünften Dezimalstelle ergeben. Es wurde nicht die geringste Volumen-Veränderung beim Mischen möglichst konzentrierter Lösungen bemerkt, welche etwa die Berechnung der Leitungsfähigkeit beeinflussen konnten. Die Dichtigkeit einer Mischung bestehend aus den gelösten Bestandteilen des Doppelsulfats wurde bei Verwendung stärkerer Lösungen als genau dieselbe befunden, wenigstens innerhalb der Grenzen erlaubter Beobachtungsfehler, wie diejenige der Lösung eines Doppelsalzes von derselben Konzentration.

Für einfache Lösungen wurde der Ionisationskoeffizient gleich dem Verhältnis des spezifischen molekularen Leitungsvermögens zum spezifischen molekularen Leitungsvermögen bei unbegrenzter Verdünnung. Die Werte, welche bei der Berechnung zur Verwendung kamen, waren für das molekulare Leitungsvermögen bei unbegrenzter Verdünnung folgende: — 1280×10^{-8}, und 1100×10^{-8} für Kalium- und Kupfersulfat, wie sie von Kohlrausch[6]) ermittelt waren. Ich wusste nicht, als die Berechnungen gemacht wurden, dass er 1270×10^{-8} und 1120×10^{-8} als bessere Werte für diese Salze angegeben hatte.[7]) Ich habe jedoch einige Berechnungen wiederholt und gefunden, dass die Differenz, welche durch Benutzung dieser Werte entsteht, in allen Fällen weniger als 0,06 pCt. beträgt.

[6]) Wied. Ann. Vol. 26 p. 204.
[7]) Wied. Ann. Vol. 50 (1893) p. 406.

Beobachtungen an einfachen Lösungen von Natrium- und Kupfer-Sulfaten.

Tabelle I.

Natrium-Sulfat.			Kupfer-Sulfat.		
Verdünnung	Leitungsvermögen	Konzentration der Ionen	Verdünnung	Leitungsvermögen	Konzentration der Ionen
400,0	1173	,002291	400,00	852	,001935
333,3	1166	,002732	333,3	832	,002266
285,7	1158	,003166	285,7	812	,002583
250,0	1152	,003600	250,0	795	,002890
222,2	1146	,004029	222,2	778	,003182
200,0	1140	,004453	200,0	763	,003465
181,8	1134	,00487	181,8	749	,00375
166,6	1130	,00530	166,6	738	,00403
150,0	1124	,00585	150,0	726	,00440
133,3	1116	,00654	133,3	713	,00486
125,0	1112	,00695	125,0	704	,00512
110,1	1104	,00783	110,1	687	,00567
100,0	1097	,00857	100,0	676	,00614
80,0	1083	,01057	80,0	651	,00737
60,0	1062	,01382	60,00	616	,00933
50,00	1046	,01634	50,00	592,0	,01076
45,00	1037	,01800	45,00	579,0	,01169
35.71	1015	,02220	35,71	545,5	,01388
30,00	997	,02596	30,00	522,5	,01583
25,00	978	,03054	25,00	497,0	,01807
20,00	960	,03748	20,00	479,6	,02180
16,66	945	,04432	16,66	465,8	,02541
15,00	936	,0487	15,00	457,5	,02773

Natrium-Sulfat.			Kupfer-Sulfat.		
Verdünnung	Leitungs-vermögen	Konzentration der Ionen	Verdünnung	Leitungs-vermögen	Konzentration der Ionen
13,33	925	,0542	8,00	403,2	,0458
12,50	918	,0574	6,00	378,1	,0573
11,01	905	,0642	5,000	359,5	,0654
10,00	895	,0699	4,500	349,9	,0707
8,00	872	,0852	3,571	329,0	,0837
6,000	840	,1093	3,000	318,0	,0963
5,000	824	,1287	2,500	304,5	,1110
4,500	815	,1414	2,000	288,2	,1310
3,571	792	,1731	1,500	268,3	,1626
3,000	775	,2018	1,333	261,3	,1781
2,500	756	,2363	1,101	249,8	,2061
2,000	736	,2877	1,000	242,1	,2200
1,500	709	,370	,651	209,8	,292
1,333	698	,409	,521	192,0	,335
1,101	679	,482	13,33	447,0	,0305
1,000	672	,525	12,50	441,8	,0321
,806	650	,630	11,01	431,7	,0356
,773	647	,654	10,00	423,5	,0385

Die vorhergehende Tabelle I enthält die notwendigen Daten für das Zeichnen der ionischen Konzentrations-Verdünnungs-Kurven für jedes der beiden Salze. Die Lösungen sind in Litern durch äquivalente Gramm-Molekule wasserfreien Salzes bei 18° C. ausgedrückt. Das Leitungsvermögen ist ein spezifisch-molekulares (d. h. per Gramm-Aequivalent) bei 18° C., ausgedrückt durch 10^{-8} mal dem spezifischen Leitungsvermögen bei 0° C. Die Konzentrationen der Ionen sind die Verhältnisse des spezifisch-molekularen Leitungsvermögens zum spezifisch-molekularen Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung dividiert durch die Verdünnung.

Beobachtungen über Lösungen von Doppel-Sulfaten.

Tabelle II enthält sowohl die Daten, wie die Resultate für die Leitungsfähigkeit einer jeden Doppelsulfat-Lösung, sowie die beobachteten Werte und die Unterschiede zwischen beobachteten und bezeichneten Werten, ausgedrückt in Prozenten. Die Lösungen der Konzentrationen sind in äquivalenten Gramm-Molekulen wasserfreien Salzes per Liter bei 18° C. ausgedrückt. Die Leitungsvermögen sind spezifisch bei 18° C. ausgedrückt mit 10^{-8} mal dem spezifischen Leitungsvermögen bei 0° C. Die Konzentration der Ionen, welche beiden Elektrolyten in einer Lösung gemeinsam ist, und die Verdünnungen der Elektrolyte in der Lösung werden durch Professor Mac Gregors graphische Methode erhalten auf Grund der Annahme, dass eine Doppelsalzlösung durch Mischen gleicher Volumina äquimolekularer Lösungen der einfachen Salze entsteht und beim Mischen das Doppelsalz sich nicht bildet. Das erstere ist die Zahl der getrennten Gramm-Aequivalente eines jeden Elektrolyts, welche nach jener Annahme in der Lösung vorhanden sind, dividiert durch das in Litern ausgedrückte Volumen des Lösungsverhältnisses. In jeder Lösung wird es denselben Wert für beide Elektrolyte haben. Das letztere sind die in Litern ausgedrückten Lösungsverhältnisse, dividiert durch die Anzahl der vorhandenen Gramm-Aequivalente. Bei jeder Lösung werden sie verschiedene Werte für die beiden Elektrolyte haben. Das Produkt des ersteren in den Wert des letzteren giebt bei Verwendung beider Elektrolyte den Ionisations-Koeffizienten für jenen in Lösung befindlichen Elektrolyt.

Tabelle II.

Konzentration der Doppelsalzlösungen	Konzentration der Ionen in der Lösung	Verdünnung in der Lösung		Leitungsvermögen der Doppelsalzlösungen		
$\frac{1}{4}$ $Cu\,K_2\,(SO_4)_2$.		$\frac{1}{2}$ $K_2\,SO_4$	$\frac{1}{2}$ $Cu\,SO_4$	Berechnet	Beobachtet	Unterschiede Prozente
1,294	,4300	1,260	,284	535,9	504,1	+ 6,38
1,000	,3610	1,540	,460	447,0	423,5	+ 5,54
,909	,3350	1,682	,520	414,8	394,4	+ 5,17
,7500	,2875	2,000	,665	354,7	340,1	+ 4,29
,6666	,2615	2,226	,774	322,4	310,5	+ 3,83
,5000	,2072	2,910	1,090	254,9	246,3	+ 3,49
,4000	,1728	3,62	1,385	212,3	205,9	+ 3,11
,3333	,1480	4,29	1,710	181,7	176,7	+ 2,83
,2222	,1046	6,30	2,705	128,1	126,1	+ 1,59
,1666	,0816	8,32	3,68	99,85	99,21	+ 0,65
,1000	,0536	13,48	6,52	65,44	65,20	+ 0,37
,0909	,0494	14,76	7,26	60,34	60,21	+ 0,22
,0750	,0420	17,71	8,95	51,12	50,96	+ 0,31
,0666	,0379	19,80	10,21	46,13	46,26	— 0,20
,05000	,0294	26,05	13,95	35,79	35,89	— 0,28
,04000	,0242	32,3	17,66	29,43	29,40	+ 0,10
,03333	,0207	38,8	21,25	25,11	25,18	— 0,28
,02222	,01455	56,5	33,5	17,64	17,59	+ 0,34
,01666	,01145	73,8	46,2	13,85	13,88	— 0,22
,01000	,00729	119,0	81,0	8,784	8,760	+ 0,27
,00800	,00597	146,8	103,2	7,196	7,180	+ 0,22
,00750	,00565	156,0	110,5	6,797	6,776	+ 0,31
,00600	,00463	191,8	141,4	5,569	5,584	— 0,26
,00500	,00393	228,4	171,6	4,719	4,730	— 0,23

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass, während bei Lösungen mit Konzentration, von der schwachsten bis aufwärts zu 0,1 Gramm-Aequivalent per Liter berechnete und beobachtete Werte innerhalb der Grenzen von Beobachtungsfehlern übereinstimmen (dies war in der vorhergehenden Abhandlung auf 0,25 % geschätzt worden), die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten für Lösungen mit, von 0,1 bis 1,294 steigen, die Fehlergrenze überschreiten und viel grösser sind als die Unterschiede, welche für Mischungen von Kalium- und Natrium-Sulfat beobachtet werden. Dieses Resultat scheint demnach die Ansicht zu unterstützen, dass ein Doppelsalz als solches bis zu einer gewissen Menge in der Lösung vertreten ist.

Vergleich zwischen dem Leitungsvermögen von Doppelsalzlösungen und äquivalenten Mischungen von Lösungen der Bestandteile.

Tabelle III.

Konzentration	Leitungsvermögen der Mischung	Leitungsvermögen des Doppelsalzes	Unterschiede in Prozenten
1,000	425,7	423,5	+ 0,52
1,909	396,3	394,4	+ 0,48
1,7500	341,2	340,1	+ 0,32

Konzentration	Leitungs-vermögen der Mischung	Leitungs-vermögen des Doppelsalzes	Unterschiede in Prozenten
1,6666	311,6	310,5	+ 0,35
1,5000	246,9	246,3	+ 0,24
1,4000	206,4	205,9	+ 0,24
1,3333	176,4	176,7	— 0,17
1,2222	126,0	126,1	— 0,07
1,1666	99,33	99,21	+ 0,12
1,1000	65,31	65,20	+ 0,16
1,0909	60,29	60,21	+ 0,13
1,07500	51,02	50,96	+ 0,11
1,06666	46,20	46,26	— 0,08
1,05000	35,86	35,89	— 0,08
1,04000	29,45	29,40	+ 0,17
1,03333	25,14	25,18	— 0,15
1,02222	17,62	17,59	+ 0,17
1,01666	13,86	13,88	— 0,14
1,01000	8,770	8,760	+ 0,11
1,00750	6,781	6,776	+ 0,07
1,00600	5,574	5,584	— 0,17
1,00500	4,724	4,730	— 0,12

Man dachte daher, es sei interessant zu erfahren, bis zu welchem Grade eine Mischung gleicher Volumina gleichmolekularer Lösungen, hergestellt aus den Bestandteilen des Doppelsulfats von Kalium und Kupfer einer Doppelsalzlösung von derselben Konzentration entsprechen würde. Zu dem Zwecke wurden Mischungen derselben Konzentration wie die oben erwähnten Lösungen des Doppelsalzes hergestellt. Tabelle III giebt die den Mischungen und Lösungen des Doppelsalzes gemeinsamen Konzentrationen an, sowie das beobachtete Leitungsvermögen eines jeden und die in Prozenten ausgedrückten Unterschiede zwischen beiden Werten. Konzentrationen und Leitungsvermögen sind in denselben Einheiten wie in Tabelle II ausgedrückt.

Die in Tabelle III angegebenen Werte beweisen, dass bei schwächeren Lösungen sich die Unterschiede innerhalb der Grenzen eines experimentellen Fehlers halten, dass aber bei den ersten vier Lösungen die Beobachtungsfehler notgedrungen das Gegenteil für zwei Lösungen beweisen müssten, um für die wahrgenommenen Unterschiede zu passen. Bei stärkeren Lösungen würde daher das Leitungsvermögen der Mischung grösser sein als dasjenige der in gleicher Weise konzentrierten Lösungen des Doppelsalzes. Dies mögen die Moleküle des Doppelsalzes bewirken, welche in der Lösung nicht aufgeschlossen wurden, sodass sie in einer Lösungsmischung ihrer Bestandteile sich befinden. Aehnliche Resultate haben für Kalium-Chrom-Alaun Jones und Mackay gefunden.[1])

Beobachtungen über Zink- und Kupfersulfathaltige Sulfate.

Da die grossen Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten des Leitungsvermögens noch nicht erklärt sind, so hielt ich es für ratsam, in Erfahrung zu bringen, bis zu welcher Grenze der Genauigkeit man das Leitungsvermögen von Mischungen gleichmolekularer Lösungen eines jeden der Bestandteile des Doppelsalzes mit irgend einem andern Sulfat vorherbestimmen kann, welches mit ihm nicht ein Doppelsalz derselben Art wie das Kalium-Kupfer-Salz bildet. Daher wählte man eine Mischung von Zinksulfat und Kupfersulfat, und Kaliumsulfat mit Natriumsulfat.

Tabelle IV.

Zink-Sulfat		
Verdünnung	Leitungs-vermögen	Konzentration der Ionen
100,00	684	,00633
80,00	665	,00770
66,66	647	,00899
50,00	610	,01129
40,00	582	,01347
33,33	555	,01541
25,00	520	,01925
22,22	508	,02117
20,00	500	,02314
16,66	484,0	,0269
13,33	463,0	,0322
12,50	455,0	,0337
10,00	430,4	,0399
8,00	414,0	,0479
6,666	400,0	,0556
5,000	375,0	,0694
4,000	354,5	,0821
3,333	341,0	,0947
2,500	317,0	,1174
2,222	309,0	,1287
2,000	302,0	,1398
1,666	290,5	,1614
1,333	270,6	,1879
1,176	260,8	,2052
1,000	248,5	,2300

[1]) Am. Chem. Journ. Vol. XIX No. 2 p. 83.

In Tabelle IV sind die Daten angegeben, nach denen man die ionische Konzentrations-Verdünnungskurve für Zink-Sulfat zu ziehen hat. Leitungsvermögen, Verdünnung und Konzentration der Ionen sind durch dieselben Einheiten wie in Tabelle I ausgedrückt. Bei der Berechnung der Konzentration der Ionen war der Wert des molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung mit 1080 angenommen, nach Kohlrauschs Ermittelung.[1])

Alsdann wurden gleiche Volumina gleichmolekularer Lösungen von Zink und Kupfersulfaten hergestellt und ihre Leitungsfähigkeiten gemessen. In Tabelle V sind die nötigen Daten zur Berechnung des Leitungsvermögens einer jeden geprüften Mischung gegeben, gleichzeitig die beobachteten und berechneten Werte und die in Prozenten ausgedrückten Unterschiede. Die verschiedenen Werte sind durch dieselben Einheiten wie in Tabelle II ausgedrückt.

Tabelle V.

Konzentration der Lösungsbestandteile		Konzentration der Ionen in der Mischung	Verdünnung in der Mischung		Leitungsvermögen der Mischung		
$\frac{1}{2}$ Zn SO_4	$\frac{1}{2}$ Cu SO_4		$\frac{1}{2}$ Zn SO_4	$\frac{1}{2}$ Cu SO_4	Berechnet	Beobachtet	Unterschiede in Prozenten
1,000	1,000	,2252	1,032	,968	245,1	245,4	— 0,12
,850	,850	,2006	1,212	1,140	215,6	215,3	+ 0,13
,7500	,7500	,1832	1,382	1,284	199,4	199,7	— 0,15
,6000	,6000	,1562	1,744	1,588	170,1	170,5	— 0,23
,5000	,5000	,1354	2,080	1,920	147,5	147,3	+ 0,12
,4000	,4000	,1144	2,600	2,400	124,6	124,5	+ 0,08
,2000	,2000	,0674	5,22	4,79	73,30	73,20	+ 0,13
,1000	,1000	,0393	10,22	9,78	42,76	42,83	— 0,16
,0850	,0850	,0346	12,10	11,42	37,68	37,63	+ 0,13
,0750	,0750	,0314	13,80	12,86	33,82	33,88	— 0,17
,06000	,06000	,02618	17,26	16,06	28,50	28,55	— 0,17
,05000	,05000	,02245	20,70	19,30	24,05	24,01	+ 0,16
,04000	,04000	,01866	26,1	24,0	20,32	20,36	— 0,19
,02000	,02000	,01105	51,6	48,4	12,03	12,05	— 0,15
,01250	,01250	,00753	82,1	77,9	7,837	7,837	+ 0,08

Diese Resultate beweisen, dass bei Lösungen, welche gleichmolekulare Mengen von Zink- und Kupfer-Sulfat bis zu 1 Gramm-Aequivalent per Liter enthalten, die berechneten und beobachteten Werte des Leitungsvermögens mit den Grenzen eines Beobachtungsfehlers zusammenfallen.

Beobachtungen über Lösungen, welche Kalium- und Natrium-Sulfat enthalten.

Tabelle VI enthält die Resultate von Berechnungen und Beobachtungen einiger Mischungen gleicher Volumina von gleichmolekularen Lösungen des Kalium- und Natrium-Sulfats, mit derselben Konzentration wie diejenige der Kalium-Kupfer-Sulfatlösungen und Zink-Kupfermischungen. Die Daten, welche dazu dienen, die ionische Konzentrations-Verdünnungskurve für Kalium zu bestimmen, sind in Tabelle I gegeben. Aehnliche Resultate für Natrium-Sulfat sind in früheren Abhandlungen enthalten.[1]) Da die folgenden Daten für Kalium-Sulfat besser als die in früheren Abhandlungen enthaltenen sind, hielt ich es für vorteilhaft, neue Beobachtungen und Berechnungen an diesen Mischungen anzustellen. Konzentrationen, Verdünnungen, Konzentrationen der Ionen und Leitungsvermögen sind in denselben Einheiten wie in Tabelle II ausgedrückt.

[1]) Wied. Ann. Vol. XXVI. 1885. p. 195.

[1]) Loc. cit.

Tabelle VI.

Konzentration der Lösungen der Bestandteile		Konzentration der Ionen in der Mischung	Verdünnung in der Mischung		Leitungsvermögen der Mischung		
$\frac{1}{2} K_2SO_4$	$\frac{1}{2} Na_2SO_4$		$\frac{1}{2} K_2SO_4$	$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	Berechnet	Beobachtet	Unterschiede in Prozenten
1,00	1,00	0,483	1,096	0,904	570,0	568,5	+ 0,26
0,909	0,909	0,448	1,202	0,998	528,1	526,6	+ 0,29
0,750	0,750	0,384	1,432	1,234	451,9	452,8	— 0,19
0,6666	0,6666	0,351	1,605	1,395	413,3	414,4	— 0,26
0,5000	0,5000	0,276	2,105	1,895	323,8	324,6	— 0,24
0,4000	0,4000	0,228	2,60	2,40	267,7	267,2	+ 0,19
0,2000	0,2000	0,1254	5,14	4,86	147,1	147,3	— 0,13
0,1000	0,1000	0,0696	10,06	9,94	81,40	81,49	— 0,11
0,0800	0,0800	0,0751	12,56	12,44	66,82	66,70	+ 0,18
0,0750	0,0750	0,0540	13,40	13,26	63,12	63,02	+ 0,15
0,0600	0,0600	0,0441	16,76	16,56	51,60	51,67	— 0,13
0,0500	0,0500	0,0372	20,16	19,84	43,48	43,51	— 0,07

Die in dieser Tabelle enthaltenen Resultate beweisen, dass die berechneten und beobachteten Werte des Leitungsvermögens von Mischungen gleichmolekularer Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat sich innerhalb der Grenzen von Beobachtungsfehlern halten, wenigstens bis zu einer Konzentration von 1 Gramm-Aequivalent per Liter. Die in einer früheren Abhandlung enthaltenen Beobachtungen, bei denen die Mischungen nicht gleichmolekular in der Konzentration vorhanden waren, ergaben ein ähnliches Resultat.

Schlussfolgerungen.

Eine Durchsicht der Tabellen II, V und VI wird zeigen, dass die Lösungen von Kalium-Kupfer-Sulfat die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten des Leitungsvermögens, alle dasselbe Vorzeichen haben und von einer Konzentration von 0,1 bis zu einer solchen von 1,294 äquivalenter Gramm-Molekülen per Liter positiv sind, dass ferner die Unterschiede mit wachsender Konzentration, welche bei den stärksten untersuchten Lösungen bis 6,38 % steigt, zunehmen.

Für Mischungen von Kalium- und Natrium-Sulfat und von Kupfer-Sulfat sind die Unterschiede für eine gleiche Konzentration nicht grösser als 0,30 %. Nun sind aber Fehler in der Berechnung untergelaufen, dadurch, dass man annahm, die Ionisations-Koëffizienten seien das Verhältnis des spezifisch-molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung, welches aber genau nur für unendlich verdünnte Lösungen zutrifft, ferner durch die Annahme, der Wert des spezifisch-molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung sei für den Elektrolyt in einer Mischung derselbe, wie der durch Beobachtung einfacher Lösungen ermittelte Wert, was wiederum nur für unendlich verdünnte Mischungen genau zutrifft. Die Thatsache aber, dass die Unterschiede dort so gross sind, wo ein Doppelsalz vorhanden ist, scheint die Annahme zu rechtfertigen, dass in den konzentrierteren Lösungen des Doppelsulfats von Kalium und Kupfer die Moleküle des Doppelsalzes noch nicht sämtlich aufgeschlossen seien, sondern bis zu einem gewissen Grade als Doppelsalz sich in Lösung befinden.

Für Lösungen von Kalium-Kupfer-Sulfat, welches mehr als 0,1 äquivalenter Gramm-Moleküle per Liter verdünnt ist, wie für Mischungen gelösten Zink-Kupfers und Kalium-Natrium-Sulfats, halten sich die Unterschiede innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers und wechseln häufig ihr Vorzeichen, ein Beweis, dass sie nicht ganz frei von kleinen Fehlern sind. So ist es möglich das Leitungsvermögen dieser Lösungen und Mischungen zu berechnen; daraus geht hervor, dass, soweit Messungen des Leitungsvermögens zu zeigen vermögen, für verdünntere Lösungen von Kupfer-Natrium-Sulfat ein Doppelsalz in den Lösungen nicht vorhanden ist.

DER AKKUMULATOR BLOT.

Die Platten dieses Akkumulators sind aus einer Anzahl Schiffchen hergestellt, bei denen, wie es die Figur 31 zeigt, um den Träger *a*, *a* zwei Bleibänder *C* und *D* von 0,5 mm Dicke gewickelt sind, wovon das eine *D* gefaltelt und gewellt, das andere *C* nur gefaltelt ist.

Die Träger der Schiffchen sind von Hartblei und an dem Rahmen, der gleichfalls aus nicht von der Säure angreifbarem oxydierbarem Blei bestehen, werden selbst bei längerem Betriebe des Elementes nicht angegriffen. Der Einbau der Schiffchen in den Rahmen *M N O P* (Figur 33) zeigt uns, dass die Platte sich von oben nach unten wie auch seitlich frei ausdehnen kann; die Bänder haben Raum zum Aufquellen; sie

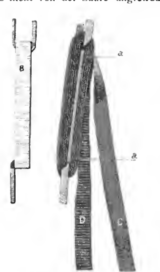


Fig. 31. Bleibandumwicklung der Schiffchen.

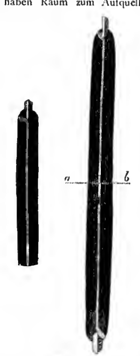


Fig. 32. Fertiges Schiffchen und Schiffchenhälfte.

Blei besteht, angelötet (Fig. 32). Diese Anordnung, welche es gestattet, eine grosse aktive Oberfläche mit einem geringen Bleigewicht zu erzielen (0,333 □m pro Kilo Elektrode) giebt infolge der grossen Ausnutzung des Materials, eine bedeutende Leitungsfähigkeit.

Die Schiffchen, deren Herstellung aus der Figur 32 ersichtlich ist, werden, wie es die Linie *a b* zeigt, in zwei gleiche Teile gesägt, und jeder Teil bildet das primäre Schiffchen; auf diese Weise kann man Platten von jeder gewünschten Grösse herstellen. Die Figur 33 zeigt eine Platte, die aus vier Schiffchen zusammengestellt ist, und welche eine halbe Einheitsplatte bildet. Die Lötstellen *S* aus Hartblei verbinden die Träger der Schiffchen mit dem Rahmen *M N O P*, die Lötstellen *S*, welche gleichfalls aus unkonnen ungehindert dicker und länger werden, aber der Rahmen behält stets seine ursprüngliche, geometrische Gestalt. Versuche haben die Thatsache erwiesen, dass wenn das Element noch so stark und schnell selbst durch Kurzschluss entladen wird, es sich nicht im geringsten verzieht. Die Figuren 34 und 35 zeigen eine Einheitsplatte, deren Oberfläche 1 Quadratmeter beträgt, sowie eine Vierteleinheitsplatte, mit einer Oberfläche von 0,25 Quadratmeter.

Aufhängung der Platten.

Einer der wichtigsten Punkte dieses Systems ist die von **Blot** getroffene

Anordnung, um die Platten in den Gefässen aufzuhängen. Die, wie aus Figur 33 ersichtlich, zusammengesetzten Platten werden innerhalb der Flüssigkeit in einem doppelten

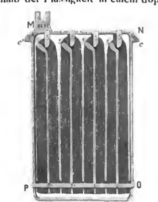


Fig. 33. Halbe Einheitsplatte, aus vier Schiffchen zusammengestellt.

Rahmen von Hartblei *c c*(Figur 36) aufgehängt. Dieser Doppelrahmen wird durch zwei, durch Bolzen *b* befestigte Bleistangen *t* auseinander gehalten. Die Rahmen haben an ihren unteren Enden Kerbe *e*, welche die Anbringung von Glasscheiben *v* gestatten, auf deren Kanten die Nasen der Platten aufliegen (Figur 37, 38, 39). Die Platten werden durch Glasröhren, welche durch Glasscheiben, die auf dem Rahmen der Schiffchen ruhen, in ihrer

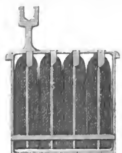


Fig. 35. Viertel-Einheitsplatte von 0,25 qm Oberfläche.

senkrechten Lage gehalten werden, von einander getrennt. Die Verbindungen zwischen den Platten derselben Polarität werden durch Streifen von antimonhaltigem Blei hergestellt, die auf den Fahnen der Platten angelötet werden. Das ganze Element taucht vollständig in den Elektrolyten ein, sodass nur

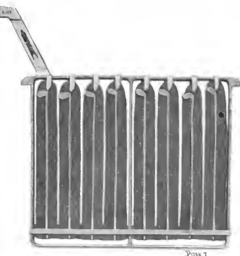


Fig. 34. Einheitsplatte von 1 qm Oberfläche.

die beiden gebogenen Leitungsstangen aus demselben herausstehen. Durch diese Montierung wird jeder Nebenschluss zwischen den Platten vermieden! Zwischen dem unteren Teil der Platten und dem Boden des Gefässes bleibt immer ein Abstand von mehreren Centimetern, um sowohl für ein etwaiges Abfallen der aktiven Masse Platz

zu haben, wie auch eine Reserve des Elektrolyten zu behalten.

Ergebnisse der mit dem Akkumulator Blot angestellten Versuche.

Zahlreiche Versuche sind mit dem Akkumulator Blot angestellt worden:

Erstens im Generalpostgebäude in London unter der Leitung von Preece, wo die Versuche länger als ein Jahr gedauert haben.



Fig. 36. Akkomulator Blot: Rahmen zur Aufhängung der Platten.

Ferner im Laboratorium des Collége de France, durch den Professor d'Arsonval, Mitglied de l'Institut, welcher hierüber Vorträge in der französischen, physikalischen Gesellschaft (Sitzung vom 20. Dezember 1895) und in der Internationalen Elektrotechnischen Gesellschaft (Sitzung vom 8. Januar 1896) gehalten hat.

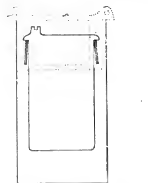


Fig. 37. Akkumulator Blot: Aufhängung der Platte im Rahmen.

Schliesslich sind auch zahlreiche Versuche im Zentrallaboratorium fur Elektrizität gemacht worden.

Herr Professor d'Arsonval hat in seinen Vorträgen die erzielten Resultate zusammengefasst.

Derselbe hat alles mögliche aufgeboten, um diese Akkumulatoren schlecht zu behandeln, gerade so wie es Preece im Generalpostamt gemacht hatte; er hat dieselben mit übertrieben starken Strommengen, welche mehr als 26 Ampère pro Kilo Elektroden betrugen, entladen. Einzelne Elemente wurden während 24 Stunden kurz geschlossen, dann wieder aufgeladen, und dieses Verfahren ist mehr als dreissig Mal wiederholt worden, ohne dass man weder eine Krümmung der Platten, noch abgefallene Masse auf dem Boden des Gefässes hatte konstatieren können. Andere Versuche zeigen, dass der Akkumulator seine Ladung aussergewöhnlich lange hält. Elemente, welche am 15. Juli geladen waren, wurden am 20. Oktober entladen; sie hatten noch fast ihre ganze Ladung! Andere Elemente, welche gleichfalls am 15. Juli geladen wurden, hatten am 20. November nur ein Drittel ihrer Ladung verloren. Endlich hat man während

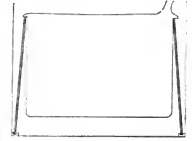


Fig. 38. Akkumulator Blot: Modifizierte Aufhängung der Platte. (Elemente der Serie C.)

dieses Zeitraumes von vier Monaten zwei Elemente fast vollständig trocken stehen lassen; nachdem man sie dann wieder aufgeladen hatte, ergab es sich, dass sie ihre frühere Kapazität behalten hatten!

Die Kapazität des Akkumulators Blot beträgt, wie uns mitgeteilt wird, bei einer Entladung von einem Ampère pro Kilo, 10 Ampère pro Kilo Elektroden; diese Kapazität, welche während der Dauer des Betriebes noch steigt, kann 14 Ampèrestunden erreichen. Diese Zunahme der Kapazität wird durch das Gutachten des Zentrallaboratoriums für Elektrizität No. 1452 ter, vom 28. Mai 1895 bestätigt.

Die Kapazität des aus Einheitsplatten bestehenden Elements, welche am 12. März 1895 72 Ampèrestunden betrug (d. h. 12 Ampèrestunden pro Kilo Elektroden), war am 25. Mai 1895 auf 81,5 Ampèrestunden, also auf 13,8 Ampèrestunden pro Kilo Elektroden gestiegen.

Andere mit 1/4 Einheitsplatten im Zentrallaboratorium für Elektrizität angestellte Versuche ergaben folgende Resultate:

	I	II
Entladestrom in Ampère pro Kilo Elektroden (+ und —) . . .	0,86	1,33
Nutzbare Kapazität in Ampèrestunden pro Kilo Elektroden (+ und —)	19	15,8

Blot hat diese Elemente von grosser Kapazität speziell angefertigt; da er aber vor allem eine allgemeine industrielle Verwendung berücksichtigt, so legt er keinen besonderen Wert auf dieselben; von der Ansicht ausgehend, dass die grosse Kapazität, welche 10 Ampèrestunden pro Kilo übersteigt, wenig Verwendung finden wird, und dass die wirklich interessante Charakteristik

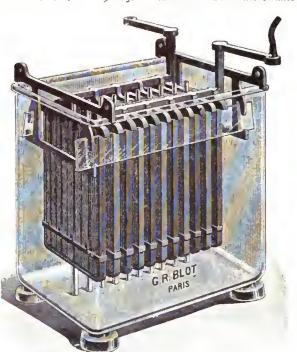


Fig. 39. Akkumulator Blot: Ansicht.

eines allgemein brauchbaren Akkumulators in der Möglichkeit der raschen und starken Ladung und Entladung besteht, verwendet



Fig. 40. Akkumulator Blot: Schaltung der Zellen.

Blot die grosse, 10 Ampèrestunden pro Kilo übersteigende Kapazität nur in den besonderen Fällen, wo eine solche notwendig ist. Bei normaler Beanspruchung ist der Nutzeffekt an Energie 75 % und der an Quantität 90 %.

Traktion.

Nutzeffekte, welche im Zentrallaboratorium für Elektrizität mit dem Akkumulator Blot erzielt wurden.

1. Die Ladungen und Entladungen wurden mit der normalen Beanspruchung von 1 Ampère pro Kilo Elektroden vorgenommen.

Potentialdifferenz am Ende der Ladung	Potentialdifferenz am Ende der Entladung	Nutzeffekt in Ampèrest.	Nutzeffekt in Wattst.
2,50	1,80	0,91	0,75
2,45	1,80	0,93	0,76
2,42	1,80	0,93	0,76

II. Die Ladungen und Entladungen wurden mit 0,5 Ampère pro Kilo Elektroden vorgenommen.

2,40	1,80	0,94	0,80
2,39	1,80	0,96	0,84

Neben den anderen technischen Verwendungen des Akkumulators Blot wollen wir auch das Problem der Traktion näher untersuchen! Die elektrische Traktion hat sich in den letzten Jahren bedeutend entwickelt; sie verlangt einen in jeder Hinsicht vollkommenen Akkumulator.

Die Kraft, welche ein Wagen zu seiner Fortbewegung braucht, ist ausserst veränderlich: je nach dem Zustande des Geleises, den Steigungen, den scharfen Kurven wird sie sich fortwahrend andern! Die Strommenge, welche in den Motoren verbraucht wird, ist Null beim Anhalten, um dann plötzlich beim Anfahren bis zur fünffachen Höhe des normalen Gebrauchs zu steigen. Infolge dieser fortwährenden und plötzlichen Veränderungen müssen die Krafterzeuger einen veränderlichen und elastischen Gang haben.

Bei den Systemen der elektrischen Traktion kommen hauptsächlich die beiden folgenden in Betracht:

1. Traktion vermittelst Trolley; dieses System setzt die Wagen in direkte Verbindung mit der feststehenden Kraftquelle.

2. Traktion durch Akkumulatoren; bei diesem System führt der Wagen die Kraftquelle mit sich.

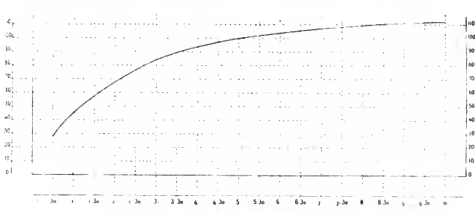


Fig. 41. Kurve der Kapazität, entsprechend der Dauer der Entladung.

Wenn mehrere Trolleywagen durch dieselbe Primärmaschine fortbewegt werden, so gleicht sich der Kraftbedarf um so mehr aus, je grösser die Anzahl der Wagen ist; aber im allgemeinen muss die Dynamomaschine imstande sein, plötzlich das Dreifache der normalen Kraft abgeben zu können. In einem solchen Falle besteht die beste Lösung darin, diesen jähen Schwankungen durch eine Akkumulatorenbatterie zu begegnen. Dieselbe lässt es ermöglichen, die Krafterzeuger stets gleichmässig zu beanspruchen, deren Grösse zu verringern, sowie den besten Nutzeffekt zu erzielen. Zum Belege hierfür fuhren wir den Bericht uber die schweizer Reise der Abordnung der Techniker an (Mitteilungen der Gesellschaft der französischen Civilingenieure, vom Juli 1896), der die Resultate angiebt, welche die Oerlikoner Gesellschaft in Zurich durch Aufstellung einer Akkumulatorenbatterie in der Kraftzentrale der Strassenbahn erzielt hat.

„Die Erfahrung zeigt, dass durch Verwendung von Akkumulatoren 1 Kilo Kohle pro effektive *PS* gespart wird. Bei 907 *PS* Stunden und einem Kohlenpreise von frcs. 32 pro Tonne beträgt die jährliche Ersparnis frcs. 10 000. Da die Aufstellung der Akkumulatoren frcs. 37000 gekostet hat, so ergiebt sich, dass bei 5 % Zinsen und 5 % Unterhaltung dieselbe sich durch die Kohlenersparnis in fünf Jahren bezahlt macht."

Da bei dem System der Akkumulatorentraktion die Wagen die Akkumulatoren mit sich fuhren und die Zuleitungen wegfallen, werden die Wagen vollständig unabhängig von einander! Dieses System ist das einzig richtige, wenn der zurückzulegende Weg nicht stets der gleiche ist (Omnibus, Schifffahrt). Das grosse Hindernis, welches sich

bisher der praktischen Verwendung dieses Systems entgegenstellte, war die Mangelhaftigkeit der Akkumulatoren, welchen man bei der Entladung nur 2 Ampère pro Kilo zu entnehmen wagte, deren Ladung mehrere Stunden dauerte, und deren Haltbarkeit zu gering war, um den fortwährenden Stössen zu widerstehen.

Neben seiner grossen Kapazität kann der Akkumulator Blot 5 bis 6 Ampère pro

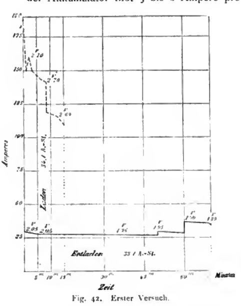


Fig. 42. Erster Versuch.

Kilo Elektroden abgeben. Die Ladung dieser Stromsammler kann im Wagen und in sehr kurzer Zeit (15 bis 20 Minuten) bewirkt werden. Diese schnelle Aufladung gestattet es, die Akkumulatoren auf dem Wagen fest einzubauen und ist eine Auswechselung der Batterien unnötig. Dieses Verfahren hat den doppelten Vorteil: einesteils die Installationskosten zu ermässigen, da nur eine Batterie für jeden Wagen notwendig ist, anderenteils die Betriebskosten zu verringern.

Kurzum, die Verwendung von Akkumulatoren wird überall dort unerlässlich, wo eine unregelmässige Arbeit zu verrichten ist, da in solchen Fällen die krafterzeugenden Maschinen mit schlechtem Nutzeffekt arbeiten, weil sie nicht stets mit voller Belastung laufen. Unter solchen Umständen hat man zur Erzielung eines besseren Nutzeffektes Interesse, eine Akkumulatorenbatterie zu verwenden, welche man mit kleineren, stets mit voller Belastung laufenden Maschinen ladet. Ganz besonders muss ein solcher Betrieb in Zentralen für elektrische Kraftverteilung eingerichtet werden, da dort die Beanspruchung der Primärmaschinen eine äusserst wechselnde ist.

Der Akkumulator Blot findet bei seinen hervorragenden Eigenschaften eine interessante Verwendung in der Elektrochemie.

Wenn man für die elektrolytische Arbeit grosse Strommengen nötig hat, so wird man, anstatt eine sehr starke Dynamo zu verwenden, eine kleinere aufstellen, welche eine Akkumulatorenbatterie speist, von der man den Strom entnehmen wird. Die Stärke des Stromes kann dann grosse Veränderungen erleiden, ohne dass die Potentialdifferenz an den Klemmen der elektrolytischen Tröge sich ändern wird.

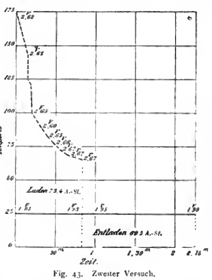


Fig. 43. Zweiter Versuch.

Bericht über Schnelllade-Versuche mit dem Akkumulator Blot von Ingenieur Picou.

Die Versuche geschahen mit einer Batterie von 3 Elementen, jedes von 7 Platten, nämlich:

3 positive	von je	1300 Ko.,	zus.	3900 Ko.
2 negative	„ „	1300 „	„	2600 „
2 „	„ „	1000 „	„	2000 „
			Summa	8500 Ko.

Die verdünnte Schwefelsäure hatte eine Dichtigkeit von 1,285 und war in Rücksicht auf die vorzunehmenden schnellen Ladungen so hoch genommen worden.

Die Schiffchen waren von normalen Dimensionen, sodass die aktive Oberfläche 1 Quadratmeter pro 3 Kilo Elektroden betrug; von diesen 3 Kilo kamen zwei auf das aktive Metall, 1 Kilo auf den Rahmen, die Verbindungen etc.

I. Versuch. (Fig. 42.)

Die Elemente waren vollständig entladen und gab man ihnen eine schnelle Aufladung von 15 Minuten. Hierauf wurden dieselben sofort mit ungefähr 25 Ampère entladen.

Die Aufladung entsprach einer Strommenge von 14—18 Ampère pro Kilo Elektroden; die Entladung einer solchen von ungefähr 3,5 Ampère pro Kilo.

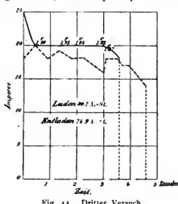


Fig. 44. Dritter Versuch.

Nutzeffekt in Ampèrestunden 0,97
„ „ Wattstunden 0,70

II. Versuch. (Fig. 43.)

Bei diesem Versuche hatte man sich vorgenommen, den Elementen in möglichst kurzer Zeit eine volle Aufladung zu geben. Da man durch frühere Versuche wusste, dass die Kapazität annähernd 70 Ampèrestunden betrug, so unterbrach man die Ladung nach ungefähr 75 Ampèrestunden. Die Spannung wurde fortdauernd so nahe als möglich an die Grenze der Gasentwicklung gehalten.

Die geladene Batterie wurde siebenzehn Stunden stehen gelassen und dann mit der ziemlich grossen Stromstärke von 25 Ampère entladen.

Nutzeffekt in Ampèrestunden 0,90
„ „ Wattstunden 0,65

III. Versuch. (Fig. 44.)

Um zu sehen, ob die Elemente nicht hurch die vorhergehenden Versuche gelitten datten, wurden dieselben mit einer mittleren Stromstärke geladen, sowie entladen. Es wurde eine Kapazität von 74,9 Ampèrestunden konstatiert.

Nutzeffekt in Ampèrestunden 0,93
„ „ Wattstunden 0,78

IV. Versuch. (Fig. 45.)

Schliesslich hat man versucht, der Batterie in 5 Minuten eine möglichst grosse Aufladung zu geben. Die Entladung wurde mit etwa 20 Ampère vorgenommen und es ergab sich:

Ladung . . . . 22,8 Ampèrestd.
Entladung . . . . 20,4 „
Nutzeffekt in Ampèrestunden 0,89 „
„ „ Wattstunden . 0,61 „

Bei diesem letzten Versuche ist noch hervorzuheben, dass man die Elemente vier Tage lang vollständig entladen stehen gelassen hatte.

Während dieser Versuche ergab sich nicht das geringste Anzeichen dafür, dass

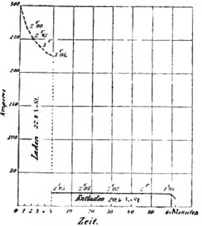


Fig. 45. Vierter Versuch.

die Platten durch die stellenweise äusserst starke Beanspruchung gelitten hatten. Die Veränderung der Farbe der Elektroden war das einzige wahrnehmbare Zeichen ihrer Thätigkeit.

Der Ladestrom war einer stärkeren Batterie entnommen worden, die ihrerseits auch in keiner Weise darunter gelitten hatte.

Zwei bemerkenswerte Thatsachen haben sich bei diesen Versuchen ergeben:

1. Die gleichmässige Spannung während der Dauer der Entladung. Der Abfall war jäh, und die zwischen 1,90 und 1,80 Volt erhaltene Menge verschwindend klein. Der fortschreitende Abfall der Span-

nung bei gleicher Stromstarke übersteigt nicht 0,1 Volt pro Element.

2. Die aussergewöhnlich hohe Spannung bei der Entladung, welche nach einer schnellen Aufladung vorgenommen wurde.

Die erste Eigentümlichkeit scheint eine Folge der vorzüglichen Zirkulation des Elektrolyten zu sein; die zweite kann sich aus sekundären Erscheinungen der Elektrolyse der Schwefelsäure ergeben.

DIE CALCIUMCARBID-FABRIK IN MERAN-PARTSCHINS.

Die technische Herstellung von Calciumcarbid in Oesterreich-Ungarn wurde kürzlich durch die französische Gesellschaft zur Ausbeutung der Verfahren von Gin & Leleux eingeführt. Auf Veranlassung und im Auftrage der »Acetylengas-Aktien-Gesellschaft« in Wien und Budapest wurde nämlich von der oben erwähnten Gesellschaft die Einrichtung, Ausführung und Inbetriebsetzung einer grossen Carbidfabrik in Meran (Tirol) unter Anwendung besonderer Verfahren durchgeführt. Die Einrichtung ist als eine sehr gelungene zu bezeichnen; auch der Betrieb geht tadellos von statten, sodass diese Fabrik als eine Musteranlage in Europa gilt.

Die Betriebskraft entstammt der Etsch, die bei Meran 7 cbm Wasser pro Sekunde führt. Das verwendete Gefälle hat 90 m Höhe; der Wasserbau gehört der »Etsch-Werke-Gesellschaft« und sollte zunächst nur für die elektrische Beleuchtung der Städte Meran und Bozen ausgenützt werden. Da aber bedeutend mehr Kraft als hierzu notwendig, vorhanden war, wurde der Ueberschuss an Kraft mietweise der Acetylengas-Gesellschaft zur Herstellung von Calciumcarbid überlassen.

Wasserbau. Das Stauwehr in Partschins, 3 km von der Kraftstation entfernt, ist 40 m lang und an der Krone 1 m breit und ist stark in den Granitwänden des Flussbettes verankert. Der Wassereintritt geschieht durch ein Stachelwehr, bestehend aus Stangen, die in zwei, quer über den Wasserlauf, auf gemauerten Pfeilern, gelegten Eisenbarren beweglich angebracht sind. Das durch dieses Gitter aufgehaltene mitgeschwemmte Material, Aeste und Baumstämme, sowie aufgeschichtete Kieselsteine können durch einen Abzugsschacht entfernt werden. Auf das Gitterwehr folgt ein Ueberlaufbassin von 20 m Länge, welches mit dem Zuflusskanal durch 4 Speiseleitungen verbunden ist und einen Abfluss zur Entfernung der abgelagerten Materialien in das Flussbett besitzt. Der eigentliche Kanal ist auf ca. 1 Kilometer Länge oberirdisch und auf 2,8 km unterirdisch durch ein Tunnel geführt. Vor dem Eingang des Tunnels befindet sich ein Ueberlauf, durch welchen der beim Abstellen einer oder mehrerer Turbinen momentan entstehende Wasserüberschuss wieder in das Flussbett zurückgeführt werden kann. Der Tunnel ist 8 m breit und endet in ein Reservoir, von welchem aus 2 Rohrleitungen von 2 m Durchmesser das Wasser in's Turbinenhaus führen. Das Reservoir ist mit einem Ueberlaufskanal zur Regulierung des Wasserverbrauches in Ergänzung des weiter oben befindlichen Ueberlaufes versehen.

Turbinen. Die Turbinen, fünf an der Zahl, nach dem System Ganz mit horizontaler Achse, besitzen eine automatische Reguliervorrichtung, beruhend auf dem Prinzip der Umkehrung des Abflusses und der gleichzeitigen Absperrung der Zulauf-Mündungen.

Generatoren. Die Generatorenstation umfasst gegenwärtig 5 Dreiphasen-Wechselstrommaschinen, die ohne elastische Kupplungen direkt mit den Turbinen gekuppelt sind und 320 Touren in der Minute machen.

Zwei dieser Generatoren bestreiten die Beleuchtung von Bozen und Meran bei einer Primarspannung von 10000 Volts; zwei andere sind parallel geschaltet und liefern den Strom für die Calciumcarbid-Fabrik, der letzte dient gegenwärtig als Reserve. Die Spannung kann beliebig auf 10000 oder 3650 Volts reguliert werden.

Kraftleitung. Vertragsgemäss liefern die beiden auf die Carbidfabrik geschalteten Generatoren im Ganzen nur 2000 HP, obwohl sie bedeutend mehr abgeben könnten.

Die Kraftleitung besteht aus drei Drähten ohne Rückleiter, führt zuerst durch den Wasser-Tunnel und dann als Luftleitung bis zur Fabrik.

Dort speist sie:

1. Zwei Gruppen zu je drei Dreiphasen-Transformatoren mit einer Leistung von je 260 Kilowatt zum Betriebe der elektrischen Oefen.

2. Eine Gruppe von drei Dreiphasen-Transformatoren à 20 Kilowatt bei 310 Volts zum Betriebe der für die mechanische Einrichtung notwendigen Motoren.

3. Eine Gruppe von drei Dreiphasen-Transformatoren à 8 Kilowatt bei 110 Volts zur Beleuchtung der Fabrik.

Transformatoren von 260 Kilowatt. Die drei Primarspulen eines jeden solchen Transformators sind im Dreieck geschaltet; die drei Sekundarspulen geben jede normal 2500 Ampères bei 33 Volt und sind in Sternschaltung angeordnet.

Jeder Ofen wird zugleich von den drei Transformatoren einer Gruppe gespeist, indem die Spulen von gleicher Phase ihrerseits parallel geschaltet sind; die Sekundärleitungen sind derart angeordnet, dass die Selbstinduktion auf ein möglichst geringes Mass reduziert wird.

Herstellung des Kalks. Der verwendete Kalkstein entstammt einem 800 m höher, auf dem rechten Etsch-Ufer, der Fabrik gegenüber gelegenen Bruche und wird mittelst einer teils automatisch, teils durch einen Elektromotor betriebenen Seilbahn direkt zum Fuss des Kalkofens befördert. Von dort wird das Rohmaterial durch einen elektrischen Aufzug zur Beschickungs-Plattform des Kalkofens gehoben. Der Kalkofen von Mendheim in München ist für Generator-Feuerung eingerichtet. Die Höhlung hat elliptischen Querschnitt; am unteren Teile münden die Zuleitungskanale für die brennbaren Gase, darunter befinden sich der Kühlraum und die Abstich-Oeffnungen.

Die durch Verbrennung von guter Kohle erzeugten Generatorgase zirkulieren in einem Ring, von welchem aus sich die zum Inneren des Ofens führenden mit Regulierklappen versehenen Kanäle verzweigen.

Der Kalk wird vom Ofen auf Rollwagen von 300 l Inhalt in die Zerkleinerungs-Anlage gebracht.

Zerkleinerungs- und Mischanlage für das Rohmaterial. Kalk und Koke werden zunachst vermittelst eines elektrischen Aufzuges in das dritte Stockwerk gebracht und sodann in übereinander angeordneten Apparaten gebrochen, gemahlen und gemischt.

Nachdem die für den elektrischen Schmelzprozess am besten geeignete Korngrösse erreicht ist, werden Kalk und Koks in Silos gefüllt, von welchen aus die automatischen Messvorrichtungen System Gin & Leleux gespeist wurden, deren Einrichtung ein sehr schwieriges Problem bildete, welches jedoch in hervorragender Weise gelöst wurde.

Bei der Zerkleinerung und Mischung ist das Hauptaugenmerk darauf zu richten, dass von vornherein die Bildung von Gasblasen im Inneren der in Reaktion befindlichen Massen vermieden wird; sonst sammelt sich Kohlenoxyd darin an, welches oft genug Druck besitzt, um beim Abstecken gefährliches Umherspritzen zu verursachen. Sogar wenn die Gase aus diesen Blasen entweichen können, wird die Ofenarbeit eben da leicht unregelmässig.

Zur Erzielung einer rationellen Zerkleinerung wurden besondere Apparate eingestellt, die aus zwei Zylinderpaaren mit verstellbarem Zwischenraum, je nach der Korngrösse bestehen. Diese Zylinderpaare sind mit Federn versehen, welche es ermöglichen, dass zu harte Körper, die zufällig mit dem Rohmaterial in die Maschinen gelangen könnten, hindurchgehen, ohne Beschädigungen zu verursachen. Hierdurch werden Betriebsstörungen und Unfälle vermieden.

Die Mischung wird von den automatischen Messgefässen durch ein Becherwerk zu einem Vorratsbehälter geführt, von welchem aus die Oefen bedient werden und welches entsprechend gross gewählt wurde, um die Zerkleinerungsanlage nur bei Tage arbeiten zu lassen.

Die elektrischen Oefen. — Die elektrischen Oefen, System Gin & Leleux, besitzen eine Leistungsfähigkeit von ca. 260 Kilowatt; sie sind nebeneinander in einer grossen Halle von 40 m Lange und 10 m Breite angeordnet; ein paralleler Raum von 7 m Breite dient zum Abkühlen der Carbidblöcke, zur Herrichtung der Elektroden und Elektrodenwagen. Die Einrichtung der elektrischen Oefen ist eine derartige, dass eine Schmelzoperation 10—12 Tage ohne Unterbrechung dauert. Die Unterbrechung wird nur durch den Ersatz der oberen Elektroden verursacht; diese werden in der Fabrik selbst nach einem eigenen Verfahren hergestellt.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase werden durch einen Ventilator vollständig entfernt, bevor sie in den oberen Teil des Ofens gelangen. Hierdurch vermeidet man eine Verbrennung des oberen Teiles der Elektroden und der Verbindungen.

Nachdem die Gase einen Teil ihrer Wärme an das im Ofen befindliche, noch nicht geschmolzene Rohmaterial abgegeben haben, gelangen sie in eine Staubkammer.

Durch diese methodische Gasabfuhr wird einerseits bedeutend an Elektroden erspart; andererseits bewirkt die Ventilation die Zufuhr einer Menge kalter Luft, welche genügt, um das Kohlenoxyd derart zu verdunnen, dass eine Explosionsgefahr ausgeschlossen ist, endlich wird gleichzeitig der Arbeitsraum ventiliert und so die giftige Wirkung des Kohlenoxyds auf die Arbeiter verhindert.

Das Abstechen geschieht durch 2 an der Vorderseite des Ofens befindliche Oeffnungen, welche zur Vermeidung von Umherspritzen mit besonders geformten Schnäbeln versehen sind.

Wenn das Abstechen mehrere Tage lang gedauert hat, beginnen die Ausflussöffnungen sich zu verstopfen, und bald kann man sie durch Stahlstangen nicht mehr freimachen. Das Abstechen wird dann unmöglich, man geht dann allmählich mit der Elektrode höher, und beendet die Operation, sobald der Block die Höhe der Metallhülle erreicht hat. Hierauf fährt man den Wagen ab, ersetzt ihn durch einen anderen, und der Prozess nimmt sofort wieder seinen Anfang.

Die Blöcke, die in diesem Stadium der Schmelzoperation erhalten werden, wiegen 800 – 1000 kg.

Die Ausbeute überschreitet 5 kg pro Kilowatt-Tag, am Ofen gemessen.

Die Ermittelung dieser Ausbeute geschah nicht unter besonderen, zur Erzielung einer hohen Zahl besonders günstigen Versuchsbedingungen, sondern wurde durch Prüfung der Fabriksbücher ausgeführt.

Die Oefen von Gin & Leleux beanspruchen äusserst wenig Arbeiter; ein Mann genügt zur Ueberwachung und Regulierung von drei im Betrieb befindlichen Oefen.

Endlich ist noch hervorzuheben, dass der Elektroden-Verbrauch, ein wichtiger Faktor für den Herstellungspreis des Carbids, der geringste bisher praktisch konstatierte ist.

Die in den ersten Betriebsmonaten dieser Fabrik erzielten Resultate sind so günstig, dass die Acetylengas-Aktiengesellschaft beschlossen hat, die Anlage in Meran auf das doppelte Ausmass zu vergrossern und eine zweite Fabrik in Ungarn bei Petroszéng für 6000 HP zu errichten, deren Einrichtung ebenfalls der Gesellschaft Gin & Leleux übertragen werden soll.

REFERATE.

Vergleichung der beiden Methoden, einen Akkumulator bei konstanter Spannung oder bei konstanter Stromstärke zu laden, besonders hinsichtlich des Nutzeffektes. A. A. Cahen und J. M. Donaldson. (The Electrical Engineer 13. 394.)

Die Verfasser haben eingehende Versuche darüber angestellt, ob es sich empfehle, Akkumulatoren, nicht wie meist üblich, bei konstantem Strome, sondern bei konstanter Spannung zu laden, und sich hauptsächlich mit der Vergleichung der erzielten Nutzeffekte beschäftigt. Als Versuchsobjekt diente ein Tudor-Akkumulator Type 11 L. A. mit 2 positiven und 3 negativen Platten, für dessen Kapazität folgende Zahlen angegeben waren:

Kapazitat in Ampèrestunden	140	120	108
Entladestrom in Ampères	14	24	36
Ladestrom in Ampères	20	20	20

Diese Zelle wurde zuerst bei konstanter Spannung geladen und bei konstantem Strome entladen; bei der zweiten Versuchsreihe wurde bei konstantem Strome geladen und bei demselben konstanten Strome wie bei der ersten Versuchsreihe entladen.

Die Punkte, die für den Vergleich der beiden Methoden am meisten ins Gewicht fallen, sind folgende:

1. Die Entladekapazitat oder die Energie, die der Zelle entnommen werden kann.
2. Die zum Laden erforderliche Zeit.
3. Der Nutzeffekt, am besten bestimmt als Verhältnis der der Zelle entnommenen Wattstunden zu den der Zelle zugeführten Wattstunden.
4. Die Konstanz der Spannung während der Entladung.
5. Lebensdauer der Zelle.

Die ersten drei Punkte lassen sich am besten in folgender Tabelle vergleichen:

Lademethode	Ladezeit	Entnommene Ampèrestunden	Entnommene Wattstunden	Mengen-Nutzeffekt	Kraft-Nutzeffekt
Konstanter Strom	206 Min.	65,25	123	95,5 %	81,0 %
Konstante Spannung	82 Min.	86,00	163	93,5 %	70,5 %

Für Ladung bei konstanter Spannung braucht man also nach den Verfassern weniger als die Hälfte der bei Ladung mit konstantem Strom erforderlichen Zeit. Die Kapazität ist ebenfalls um 30 % grösser, der Energie-Nutzeffekt jedoch um 10 % geringer als bei Ladung mit konstantem Strome. Letztere Thatsache schreiben die Verfasser der stärkeren Erwärmung zu.

Was Punkt 4 betrifft, so findet die Entladung nach Ladung mit konstanter Spannung bei viel gleichmassigerer Spannung statt.

Nach 50 Ladungen bei konstanter Spannung zeigte sich noch keine nachteilige Wirkung für den Akkumulator.

Die Verfasser gelangen aber zu dem Schlusse, dass Ladung bei konstanter Spannung eine sehr rasche Methode sei und gestatte, mehr Energie aufzuspeichern als bei der Methode mit konstantem Strom. Bei der Entladung bleibe die Spannung eher konstant wie bei dem früher verwendeten Verfahren, jedoch geht etwas Nutzeffekt verloren.

Z.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Umkehrbare galvanische Batterie. — I. Eusign Fuller in New-York. — D. R.-P. 100777.

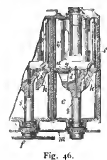


Fig. 46.

Die Zellen des Batteriebehälters sind durch horizontale Wände *a* in zwei Kammern geteilt, von denen die obere *b* die Elektroden enthält, während die untere *c* die Erregerflüssigkeit aufnimmt, wenn die Batterie nicht arbeitet. Die Wand *a* besitzt zwei Kanäle *g* und *h*, welche durch die als Hahn ausgebildete Spindel *s* geschlossen, beziehungsweise geoffnet werden. Im letzteren Falle tritt beim Umdrehen des Batteriebehälters durch den Kanal *g* die Erregerflüssigkeit aus der Kammer *c* in die Kammer *b*, während zu gleicher Zeit die Luft aus dieser durch das Rohr *r* und den Kanal *h* in die Kammer *c* entweicht. In der Spindel *s* ist behufs Ausgleichs des in dem Batteriebehälter durch sich bildende Gase etwa entstehenden Ueberdrucks ein durch ein Ventil verschlossener Ausströmungskanal *d* für jene vorgesehen. Die Spindeln können mittelst eines durch Handgriff *f* zu bethätigenden Getriebes *m* gleichzeitig in Bewegung gesetzt werden.

Elektrischer Ofen. — George Dexter Burton in Boston. — D. R.-P. 100785.

Zwischen die beiden Elektrizitätspole *E* und *F* ist ein mit einer Schnecke *S* versehenes Rohr *R* eingeschaltet, welche heide Teile durch den elektrischen Strom erhitzt und ihre Wärme auf das zu behandelnde Erz übertragen. Die aus dem Erze entwickelten Dämpfe (Wasser, Schwefel u. s. w.) ziehen durch das Rohr *P* ab. Befördert wird diese Abscheidung leicht flüchtiger Produkte einerseits durch eine Drehung der Schnecke *S*, andererseits durch Einblasen von Luft

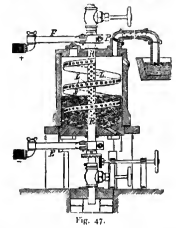


Fig. 47.

oder Sauerstoff in das Rohr *R* und die Schnecke *S*, aus denen sie durch Löcher *L* in den Ofenraum bezw. die Erzmasse tritt.

Voltametrischer Lademelder für Sammelbatterien. — Fritz Cremer in Charlottenburg. — D. R.-P. 100825.

Ein elektrischer Anzeigeapparat (Galvanometer, Klingel u. dgl.) wird einerseits an eine Elektrode angeschlossen, auf welche bei der Entladung der Sammelbatterie aus dem Elektrolyten ein Metall niedergeschlagen wird, und die aus einem elektrischen Leiter besteht, der in der Spannungsreihe eine von dem Metall des Elektrolyten abweichende Stelle einnimmt. Andererseits ist dieser Meldeapparat mit einer zweiten in den Elektrolyten eintauchenden Elektrode, welche aus dem Metall des Elektrolyten besteht, verbunden. Bei vollständiger Auflösung des niedergeschlagenen Metalls wird durch die zwischen der Niederschlagselektrode und dem Elektrolyten entstehende Potentialdifferenz ein Strom erzeugt, welcher den Meldeapparat in Thätigkeit setzt.

ALLGEMEINES.

Der Entwurf eines Gesetzes betreffend Patentanwälte. Von Paul Haves, Patentanwalt, Elberfeld. Am 25. Februar d. J. brachte der Reichsanzeiger den Entwurf des am Kopfe genannten Gesetzes nebst seiner Begründung. Die Folge war, dass sich die dem Gesetz nahestehenden Körperschaften wie z. B.: Der deutsche Verein zum Schutz des gewerblichen Eigenthums —, der Verein deutscher Ingenieure u. s. w. mit der Materie befassten. Das Resultat der sämtlichen Verhandlungen war bis jetzt Ablehnung des Entwurfes sowie Einbringung von Resolutionen und Druckschriften.

Zunächst wurde im allgemeinen die Zulassung als Patentanwalt, welche im § 1 und 2 des Gesetzes festgelegt ist, bemängelt. Hiernach nämlich kann ein jeder welcher Lust hat, das 25. Jahr vollendet, nicht in der Verfügung seines Vermögens beschränkt ist und sich nicht eines Verhaltens schuldig gemacht hat, welches mit dem Beruf eines Patentanwaltes unvereinbar ist, Patentanwalt werden und in eine Liste beim Patentamt eingetragen werden. Diese Bestimmungen werden entschieden nicht zu einer Besserung der Verhältnisse beitragen, sondern zu einer Verschlechterung. Angenommen auf Grund des neuen Gesetzes lässt sich irgend ein Schreiber eines Rechtsanwaltes oder sonst irgend eine mit der Sache nicht vertraute Person in die Liste für Patentanwälte eintragen, dann wird diese Person anfänglich bei den Reklamen und Annoncen als Hauptzugmittel schreiben, — Eingetragener Patentanwalt beim Kaiserlichen Patentamt unter No. . . . . — Dieser Satz mag ja bei grösseren Industriellen nicht verfangen, aber es giebt eine ganze Menge kleinerer Leute, welche auf diesen Satz bauen, in der Meinung die in Frage kommende Behörde würde nur solchen Leuten die Eintragung bewilligen, welche thatsächlich zu dem Berufe als Patentanwalt befähigt sind. Die Folge ist, dass diese kleinen Leute zu den ihnen gleichstehenden sogenannten Patentanwälten gehen und dort sich Rat holen. Die ev. Behandlung der vorgetragenen Angelegenheit von einer derartig nicht ausgebildeten Person wird sich im Voraus jede mit der Materie bekannte Person ausmalen können und muss die daraus entstehenden Folgen eben der Erfinder tragen. Es ist klar, dass hieraus das schon bestehende Misstrauen gegen die Patentanwälte bedeutend vergrössert wird. Hieraus ergiebt sich ohne Weiteres, zunächst im Interesse der Patentsucher und dann auch im Interesse der Behörde, dass ein Befähigungsnachweis durchaus verlangt werden muss, so dass derartige Fälle wie z. B. Zuckerwarenreisende und Patentanwälte, oder Kolonialwarenreisende und Patentanwalt für die Zukunft ausgeschlossen sind. Bei dem Befähigungsnachweis wäre vielleicht die Forderung der Hochschulbildung nicht unumgänglich nothwendig, wie auch z. B. einzelne Mitglieder des Vereins zum Schutze des gewerblichen Eigentums in der Versammlung vom 22. März 1899 erwähnt haben.

Zu verlangen wäre:

1. Eine mehrjährige Praxis im Maschinenbau (oder einem sonstigen technischen Fache. D. Red.)

2. Eine eingehende Kenntniss des deutschen Patent-Gebrauchmuster und Warenzeichengesetzes bezw. Rechtes.

3. Die Fähigkeit eine Anmeldung gemäss den Bestimmungen des Patent-Gebrauchsmuster und Warenzeichengesetzes anzufertigen sowie die etwaigen Zwischenverfügungen zu erledigen.

4. Eine mehrjährige Praxis bei einem Patentanwalt oder beim Kaiserlichen Patentamt selbst.

Diese Punkte müssen unbedingt von einer jeden Person, welche sich als Patentanwalt niederlassen will, gefordert werden.

Nehmen wir zuerst Punkt 1 unsere Forderung an, dann wird man zunächst fragen ist diese Forderung unbedingt notwendig? Man kann diese Frage nur mit ja beantworten. Bei dem Stande unserer heutigen Technik werden die meisten Erfindungen doch in den Zweigen gemacht, welche mit dem Maschinenwesen unmittelbar oder mittelbar verknüpft sind. Nehmen wir daher einen Kaufmann, einen Bautechniker oder sonst irgend eine Person als Patentanwalt, so werden sofort die Kenntnisse versagen, wenn dem betreffenden Herrn eine etwas komplicierte Erfindung im Maschinenwesen oder verwandten Branchen vorgelegt wird. Der einzige Ausweg für den Betreffenden wäre dann, einen Maschinentechniker mit der Erledigung des Auftrages zu betrauen. Dieser Ausweg wiederum ist aber für den Patentnachsucher in der Regel nicht vorteilhaft. Der Maschinentechniker macht die Zeichnung von seinem Standpunkt aus ohne Berücksichtigung des Patentgesetzes. Die Beschreibung und die Fassung des Patentanspruches kann doch kaum von den vorgenannten Herren gefertigt werden, da dieselben mit dem Maschinenwesen nicht vertraut sind. Es wird also unter Umständen eine Ablehnung des Antrages erfolgen oder aber ein fast unbrauchbarer Anspruch zu Stande kommen, wenn nicht von Seiten des Kaiserlichen Patent-Amtes auf die Hauptmerkmale hingewiesen wird. Es ist also unter allen Umständen von einem Patentanwalt unbedingt eine praktische Thätigkeit zu verlangen und diese Thätigkeit kann nur nach dem jetzigen Stande unserer Industrie im Maschinenfach absolviert werden. Vielseitigkeit des Maschinenfaches giebt dem jungen Anwärter auch einen vielseitigen Ueberblick. Nachweis der absolvierten Praxis kann durch Zeugnisse beigebracht werden. (Ein solcher Maschinenbauer kann aber z. B. doch keine Patente über organische Farbstoffe verstehen. D. Red.)

Die von verschiedenen Seiten berührte juristische Vorbildung kann bei einem Patentanwalt nicht so stark ins Gewicht fallen, als die praktische technische Bildung. Die vorkommenden Prozesse in Patent, Gebrauchsmuster und Warenzeichen-Angelegenheiten, spielen sich meistenteils schon in der ersten Instanz bei dem Landgerichte ab. Nach unserer Civilprozessordnung aber kann, wie allgemein bekannt sein dürfte, ein Patentanwalt beim Landgericht nicht Vertreter sein, es muss ein bei dem betreffenden Gericht zugelassener Rechtsanwalt sein. Hierbei würde also der Patentanwalt nur als technischer Beirat des Rechtsanwaltes auftreten können. Bei Prozessen beim Amtsgericht dagegen liegen die Sachen so einfach, dass anzunehmen ist, dass ein mehrere Jahre bei einem Patentanwalt thätig gewesener Mann, die dort erforderliche juristische Bildung besitzt. Die Hauptanforderung in juristischer Beziehung an einen Patentanwalt stellt das kaiserliche Patentamt bei Nichtigungsklagen u. s. w. Jedoch handelt es sich bei diesen Verhandlungen entschieden mehr um die eingehende Kenntnis des Patentrechtes und dürfte nicht abzustreiten sein, dass ein jeder Patentanwalt sich während seiner nachzuweisenden vorhergehenden mehrjährigen Praxis bei einem Patentanwalt mit den betreffenden juristischen Formen und Bestimmungen bekannt gemacht hat. Während der nachzuweisenden mehrjährigen Thätigkeit bei einem Patentanwalt hat der Patentanwaltsanwärter auch Gelegenheit die unter 2 verlangten eingehende Kenntnis des deutschen Patent-Gebrauchsmuster und Warenzeichengesetzes sich anzueignen. Ueber diesen Punkt sowie über Punkt 3 wäre ev. eine mündliche und schriftliche Prüfung abzuhalten. Die Normen dieser Prüfung festzustellen wäre Sache des Reichskanzlers oder des Bundesrates,

Der Punkt 4 ist selbstverständlich und bedarf keiner weitergehenden Begründung.

Vorstehender in kurzen Zügen geschilderter Befähigungsnachweis soll nun jedoch nicht die Garantie dafür bieten, dass derjenige der sämtliche Punkte erfüllt hat ein guter Patentanwalt ist. Nein dieser Nachweis soll nur dafür Garantie bieten, dass nicht gänzlich unfähige, der Materie fernstehende Elemente dem Patentanwaltsstande beitreten und durch ihr Gebahren den Stand herabwürdigen. Die Ausmerzung der sich trotz des Befähigungsnachweises noch als unfähig zeigenden Personen, sollte auf Veranlassung des Reichskanzlers durch ein Ehrengericht nach dem Schema der Rechtsanwaltskammern erfolgen. Das Kaiserliche Patentamt hätte das Material, welches die Unfähigkeit der betreffenden Patentanwälte bestätigt dem Ehrengerichte zu übergeben, das Ehrengericht hätte zu prüfen, seinen Spruch zu fällen und bliebe die Entfernung aus dem Stande der Patentanwälte sowie die Veröffentlichung dieses Beschlusses dem Reichskanzler überlassen.

Zwecks Bildung der vorgenannten Ehrengerichte, wäre es notwendig, dass eine Organisation der Patentanwälte nach Art der Rechtsanwaltschaft vorgenommen würde. Der Einspruch, eine derartige Organisation kann vorläufig noch nicht stattfinden, da unter den Patentanwälten noch eine Anzahl unlautere Elemente vorhanden wären, ist haltlos, denn bei Verwirklichung der gedachten Organisation würden die guten und tüchtigen Elemente die Oberhand haben und sehr bald die unlauteren Elemente ausgemerzt sein.

Es tritt nunmehr die Frage auf, würde der Befähigungsnachweis eingeführt, wie sollen die bestehenden Patentanwälte behandelt werden. Hier ist ohne Frage ein Uebergangsstadium zu schaffen. Es wäre von den vorhandenen Patentanwälten zunächst der Beschäftigungsnachweis zu fordern, d. h. die Patentanwälte müssten zunächst nachweisen, dass dieselben lediglich durch die Ausübung der Patentanwaltspraxis ihren Unterhalt erwerben und keine Nebenbeschäftigung betreiben. Hierzu könnte auch das Kaiserliche Patentamt wertvolle Aufschlüsse geben. Weiter wären aber auch noch diejenigen Leute, welche sich vielleicht innerhalb des letzten Jahres der Patentanwaltspraxis zugewandt hätten einer Prüfung zu unterwerfen. Der Grund hierfür ist, dass es sehr leicht möglich wäre, dass sich eine Anzahl Existenzen dem Stande zugewandt haben, nachdem das Gesetz bekannt wurde und nun hoffen unter dem staatlichen Schutze des Patent-Amtes sich ohne weiteres und ohne besondere Kenntnisse eine einträgliche Stellung zu verschaffen.

Hiernach also hätte das neue Gesetz zu umfassen:

1. Befähigungsnachweis.
2. Bildung eines Ehrengerichtes.
3. Uebergangsbestimmungen.

Sämmtliche Interessenten werden gebeten nunmehr unter Berücksichtigung des Gesetz-Entwurfes betr. die Patentanwälte, bekannt gemacht im Reichsanzeiger am 25. Februar d. J. zu vorstehenden Zeilen Stellung zu nehmen um möglichst bald einen für Industrie und Erfinder nutzbringenden Patentanwaltstand zu erhalten.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Lov, Adolph. Die Lösung der Rauch- und Russfrage durch eine neue Theorie der Rauchverbrennung. Nebst praktischer Anleitung zur Ausführung derselben. Berlin 1899. Fischers technolog. Verlag. M. Krayn. Preis M. 1,50.

Eine Frage, welche für alle Zweige der Technik von gleicher Wichtigkeit ist, ist die sogen. »Rauch- und Russfrage«. Sie ist bereits viel diskutiert worden und wie gross ist nicht die Zahl der Vorschläge und Versuche zu Verbesserungen und zur Abhilfe. Früher hat man sorglos gewirtschaftet; heute, wo die eminente, nationalökonomische und hygienische Seite der Frage erkannt ist, ist man eifrig bestrebt sie zu lösen.

Der Verfasser vorliegender Schrift versucht diese Lösung von neuen Gesichtspunkten aus, auf Grund einer neuen Theorie der Rauchverbrennung. In klarer und verständlicher Weise wird diese Theorie entwickelt und Punkt für Punkt den bisher bestehenden Ansichten gegenübergestellt und beleuchtet. Aus jeder Zeile spricht die Erfahrung eines langjährigen Praktikers und auch die Anleitung zur neuen Methode der Rauchverbrennung ist vollkommen aus der Praxis geschöpft. Sicherlich wird der Verfasser mit seinen Ansichten manchen Staub aufwirbeln, weichen sie doch von so manchem althergebrachten Brauche ab, aber da das Gute sich immer Bahn bricht, so hoffen wir, dass auch hier die Einsicht siegen wird. Wir empfehlen das interessante und sicher aktuelle Werkchen unseren Lesern aufs Angelegentlichste.

Stögermayr, F. Ph. Materialistisch-hypothetische Sätze und Erklärung des Wesens und der Kraftäusserungen des elektrischen Fluidums. In zwei Bänden, mit zus. 88 Abbildungen, A. Hartlebens Verlag, Wien, Pest und Leipzig. Preis geheftet 3 Mk. pro Band. Eleg. gebdn. in zwei Bänden: 4 Mk. pro Band.

Von den einfachen Schwankungen der Magnetnadel ausgehend sucht mit Hilfe von ihm aufgestellter, metaphysisch-hypothetischer Sätze der Verfasser nicht allein die Beziehungen zwischen Wärme, Elektrizität und Materie nachzuweisen, sondern auch die aus diesen gegenseitigen Beziehungen resultierenden Erscheinungen in der Natur nach Möglichkeit erklären zu können. Es werden der Reihe nach die kosmische, tellurische, galvanische, die Induktions-Elektrizität, sowie der Magnetismus und die Magnetinduktion einer eingehenden Erörterung unterzogen, die Ursachen der Adhäsion, des Atomgewichtes, der Schwere, des spezifischen Gewichtes, der Verdunstung, der anorganischen Korperbildung, der Entstehung anorganischer und organischer Individuen und Arten, der tellurisch-elektrischen Erdströme etc. nachgewiesen und das Entstehen und Vergehen der Weltkörper, die Gravitation derselben und ihre Bewegungsbahnen, die Entstehung des Sonnenlichtes und eine Reihe anderer kosmischer und tellurischer Vorgänge beschrieben und erläutert.

Der Stil des Buches ist ein guter und die Beweisführung eine einfache, gemeinverständliche und frei von schweren, mathematischen Formeln, wodurch das Werk sich als eine beachtenswerte und dankbare Lektüre empfiehlt.

Sammlung kaufmännischer Rechtsbücher, herausgegeben von der „Handels-Akademie Leipzig“ (Dr. jur. Ludwig Huberti). 1. Buch: Was der Kaufmann vom bürgerlichen Gesetzbuch wissen muss. Die für den Kaufmann und Gewerbetreibenden kennenswertesten Bestimmungen des neuen bürgerlichen Rechts. In systematischem Abriss zusammengestellt von G. Hack.

Sammlung Elektrotechnischer Vorträge. Bd. 1. Heft 9: **Die elektrischen Transformationsmethoden** von Ingenieur C. P. Feldmann. Mit 31. Abb. **Ueber Motorelektrizitätszähler** von Ingenieur G. Hummel. Mit 13 Abb. Stuttgart 1898. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M 1,–.

Jahrbuch der Erfindungen und Fortschritte auf den Gebieten der Physik, Chemie und chemischen Technologie, der Astronomie und Meteorologie. Begründet von St. Gretschel und H. Hirsel. Herausgegeben von A. Berberich, Georg Bornemann und Otto Müller. 34. Jahrgang. Mit 13 Holzschnitten im Text. Leipzig 1898. Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel. Preis M. 6.

Das Jahrbuch bildet eine Revue über die hervorragenderen Abhandlungen, die für die Fortschritte der im Titel bezeichneten Wissenschaften von besonderer Wichtigkeit sind. Die Auszüge selbst sind so erschöpfend gehalten, dass sie nicht allein ein vollständiges Bild über das Wesen und die Bedeutung einer Erfindung oder Entdeckung gehen, sondern in vielen Fällen das Nachlesen der Originalabhandlung überflüssig machen dürften.

Jacobsen, Dr. Emil, Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 37. Jahrgang. 1898, zweites Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1899 R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung, Hermann Heyfelder.

GESCHÄFTLICHES.

Phoebus, Elektrizitäts-Akt.-Ges. Unter dieser Firma ist eine Aktiengesellschaft mit einem Kapital von 1 300 000 M. gegründet worden. Der Aufsichtsrat besteht aus den Herren Direktor B. Orenstein, Vorsitzender, Geh. Regierungsrat Professor Dr. Aron, Karl Cahn, Fritz Andreae, Siegism. Samael, Louis L. Meyer. Den Vorstand bilden die Herren R. Opitz und H. Gieldzinski.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 1. M. 15859. Magnetische Scheidevorrichtung. — Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., Junghofstr. 14.

Kl. 1. M. 15790. Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung; Zus. z. Pat. 92212. — Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., Junghofstr. 14.

Kl. 12. L. 9825. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nichtmetallen aus unlöslichen Oxyden. — Carl Luckow, Köln-Deutz, Ehrenstr. 73.

Kl. 12. M. 14431. Verfahren und Ofen zur Gewinnung eines industriell verwerthbaren Gases bei der Herstellung von Calciumcarbid. — Riccardo Memmo, Rom.

Kl. 21. M. 15413. Baustein mit eingebautem Thermoelement. — Joseph Matthias, Adalbert Bauer und Fritz Schöninger, Stuttgart.

Kl. 21. S. 11904. Verfahren zur Verbinderung der festen Niederschläge auf der Kohle bei galvanischen Elementen. — Franz Emil Singer, Stenn bei Zwickau.

Kl. 21. G. 12848. Herstellung von Sammlerplatten. — Erhard Goller, Nürnberg, Sulzbacherstr. 109.

Kl. 21. T. 6200. Verfahren zur Herstellung von trogförmigen gerippten Sammlerelektroden. — Alberto Tribelhorn, Buenos-Ayres.

Kl. 21. H. 20532. Sammlerelektrode. — Alfred Henneton, Lille, Frankr.

Kl. 31. A. 5950. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten mit nach aussen abgeschlossenen Gittern. — Akkumulatoren-Fabrik Aktien-Gesellschaft, Berlin NW., Luisenstr. 31a.

Kl. 40. B. 23479. Elektrolytisches Entkohlungsverfahren. — Heinrich Bumb, Charlottenburg, Kaiser Friedrichstr. 52.

Kl. 48. E. 5874. Elektrolyse von Metalllösungen; Zus. z. Pat. 84834. — The Electrical Copper Company Limited, London.

Kl. 48. P. 9670. Vorrichtung zur Galvanisierung kleiner Gegenstände. — Ernst Paul, Aachen, Malteserstrasse 28.

Kl. 48. C. 7780. Elektrolyt für cyankalische Bäder. — Dr. E. Courant, Berlin N., Johannisstrasse 14/15.

Kl. 75. M. 15911. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode. — H. Müller, Aachen, Carlstr. 18.

Erteilungen.

Kl. 21. 103985. Scheidewand zwischen Elektrode und Elektrolyt bei Normal-Elementen. — R. O. Heinrich, Berlin, Ritterstr. 88.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 112581. Transportables nasses Element mit äusserem, an der Glaswand dicht anliegendem Zinkzylinder und in der Mitte des letzteren durch Hartgummistäbe gehaltenen Kohlenzylinder. Paul Nitzschke, Kottbus.

Kl. 21. 112690. Elektrodengitter mit nach beiden Richtungen hin verlaufenden diagonalen Stäben und mit Verbreiterungen an den Schnittstellen. Maschinenfabrik E. Franke, Berlin, Schiffbauerdamm 33.

Kl. 21. 113048. Elektroden für Thermosäulen mit beliebigen Verästelungen an den der Wärmequelle abgewendeten Enden. Joseph Matthias, Gymnasiumstrasse 55, Adalbert Bauer, Urbanstrasse 88, und Fritz Schoeninger, Marktpl. 17, Stuttgart.

Kl. 21. 113290. Isolierende Säureabflussvorrichtung mit einem von einem Ringflantsch umgebenen, die Bildung einer ununterbrochenen Säureschicht verhindernden Trichter. Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke-Actiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co., Berlin.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 4. 1. Juli 1899.

BESTIMMUNG DES BLEIS IN SEINEN WICHTIGSTEN LEGIERUNGEN UND IN TECHNISCHEN METALLSORTEN AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.*)

Von *A. Hollard.*

Die elektrolytische Bestimmung von Blei als Superoxyd zeichnet sich durch unvergleichliche Genauigkeit und Einfachheit aus, vorausgesetzt, dass einige Punkte, wie Stromdichte, Konzentration des Elektrolyten, Trocknen des Superoxydes bei einer gewissen Temperatur etc. genau beobachtet werden. Gerade diese Punkte waren bisher nicht vollständig und genau festgestellt; ich glaube diesem Uebelstande von Grund aus abgeholfen und auch die Anwendung der Methode für die verschiedensten Legierungen ermittelt zu haben und übergebe die Resultate der Versuche mehrerer Jahre der Oeffentlichkeit.

Die Niederschläge von Bleisuperoxyd entstehen ausschliesslich an der Anode, sind ausserordentlich haftend und entsprechen genau der Formel PbO_2; ausserdem wird keine Spur metallisches Blei an der Kathode niedergeschlagen. Die zu bestimmende Menge Blei darf 0,2 g nicht überschreiten, sonst erhält man schlecht haftende Niederschläge.

A p p a r a t e z u r E l e k t r o l y s e. Als Elektroden dienen ein Kegelstutz aus Platin, die Anode, auf welchem das Bleisuperoxyd niedergeschlagen wird, und eine Platindraht-Spirale als Kathode. Es sind dies die Lukow'schen Apparate, nur in Ausführung und Dimensionen modifiziert; der Kegelstutz besteht aus einem chemisch reinen Platinblech, dessen Rander verschweisst sind (oberer Durchmesser 18 mm, unterer Durchmesser 45 mm, Höhe 63 mm); ein harter Platindraht ist mit Gold daran gelötet. Jede Elektrode wiegt ungefähr 20 g.

Die Auflösung der Legierung und die Elektrolyse werden in demselben Gefässe, einem gewöhnlichen Becherglase aus böhmischem Glase mit 6,5 cc Durchmesser und 370—400 cc Fassungsraum ausgeführt, sodass weder eine Dekantation noch eine Filtration notwendig ist. Während der Auflösung bedeckt man das Gefäss mit einem Trichter, dessen Rand sich innerhalb des Becherglases befindet, wodurch jeder Verlust durch Verspritzen ausgeschlossen ist.

Die Entfernung zwischen dem unteren Rand des Kegelstutzes und der Spirale muss ungefähr 6 mm betragen.

Die Anode muss mattiert werden, damit der Niederschlag gut haftet und wird zu

*) Nach frdl. einges. Separatabzug aus Bulletin de la Société chimique de Paris.

diesem Zwecke am besten einige Stunden lang in Königswasser getaucht.

I. Bestimmung von reinem Blei.

Das Blei wird in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die auf 350 cc aufgefüllte Lösung soll ungefähr 80 cc freie gewöhnliche reine Salpetersäure enthalten. Bei geringerer Sauremenge läuft man Gefahr, einen Teil des Bleis auf der Kathode niederzuschlagen. Man elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,15 Ampère. Um die Spannung braucht man sich nicht zu kümmern; dieselbe hängt von dem Bleigehalt des Elektrolyten und bei Legierungen von der Art und der Menge der fremden Metalle ab. Für 0,2 g reines Blei beträgt sie im vorliegenden Falle an den Polen 2,6—2,7 Volts. Der Kegelstutz muss vollständig in das Bad eintauchen und die Spirale sich möglichst nahe dem Boden des Gefässes befinden. Nach 24 Stunden ist die Fällung beendet und der Niederschlag gut haftend. Sodann bringt man den Conus hintereinander in zwei Gefässe mit destilliertem Wasser und hierauf in einen Trockenschrank, der allmählich bis auf 200° erhitzt wird. Letztere Temperatur behält man 1/4 Stunde bei; sie ist absolut notwendig, um einen Niederschlag zu erhalten, der genau der Formel PbO_2 entspricht.

II. Trennung und Bestimmung von Blei im käuflichen Zink.

10 oder 20 g Zink, je nach dem Reinheitsgrade, werden in so viel verdünnter Salpetersäure gelöst, dass in der Lösung 80 cc freie reine gewöhnliche Salpetersäure vorhanden sind (1 g Zink erfordert zur Lösung 3,5 cc reine gewöhnliche Säure). Hierauf verfährt man wie bei I.

Nachdem das Blei so entfernt ist, können die anderen Verunreinigungen des Zinks sehr leicht bestimmt werden. Besonders die sonst so schwierige Bestimmung von Cadmium gestaltet sich sehr einfach; man braucht nur die vom Blei befreite Lösung mit Schwefelsäure einzudampfen, um die Salpetersäure zu entfernen und sodann das Cadmium mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

III. Trennung und Bestimmung von Blei in Blei-Zinn-Legierungen und im käuflichen Zinn.

a. Legierungen mit mehr als 4 % Blei.

Man verfährt wie bei I unter Berücksichtigung, dass 1 g Zinn 2 cc reine gewöhnliche Salpetersäure erfordert. Die Legierung muss in feine Späne zerschnitten oder noch besser zerfeilt sein. Die gebildete Metazinnsäure lässt man absetzen, indem man die auf 350 cc aufgefüllte Lösung auf dem Wasserbad erwärmt.

b. Legierungen mit weniger als 4 % Blei.

Da diese Legierungen grosse Mengen Zinn im Verhältnis zum Blei enthalten, müssen die Lösungen in sehr weiten Gefässen elektrolysiert werden. Dann breitet sich nämlich die Metazinnsäure in dünner Schicht auf dem Boden aus und die Gefahr, dass Blei aus der Lösung, oder nicht angegriffene Teilchen der Legierung mitgerissen werden, wird vermieden. Die Bechergläser, die zur Lösung und zur Elektrolyse dienen, haben 10,5 cm im Durchmesser, und fassen ungefähr 1 Liter. Die Zersetzung geschieht in der Wärme. 5 g der Legierung werden in verdünnter Salpetersäure, die 260 cc gewöhnliche Säure enthält, gelöst. Dann verdünnt man auf 650 cm^3 und lässt die Metazinnsäure wie im vorhergehenden Falle absetzen.

c. Handelszinn.

Man verfährt genau wie bei den Legierungen mit weniger als 4 % Bleigehalt.

IV. Trennung und Bestimmung des Bleis in Blei-Antimonlegierungen und im käuflichen Antimon.

Da die Bleisuperoxydniederschläge stets Antimon mitreissen, ist die für Zinn beschriebene Methode hier nicht anwendbar.

V. Trennung und Bestimmung des Bleis im Handelskupfer und dessen Legierungen (Bronze und Messing.)

Bei Gegenwart einer gewissen Menge Kupfer erfordert die vollständige Abscheidung des Bleies als Superoxyd eine viel geringere Menge Salpetersaure nnd eine viel höhere Stromdichte als in den vorangehenden Fällen. Der Grund hierfür wird weiter unten angegeben.

Man läst eine Menge Legierung oder Metall mit mindestens 1 g Kupfer in verdünnter Salpetersäure, sodass nach der Lösung ein Ueberschuss von 14 cc reiner Säure bleibt (1 g Kupfer erfordert zur Lösung 3,6 cc reine gewöhnliche Salpetersäure). Man verdünnt auf 380 cc und elektrolysiert ca. 18 Stunden mit 0,3 Ampère.

Findet sich das Blei im Kupfer oder dessen Legierungen nur als Verunreinigung

vor, so verwendet man 10 g Metall, wie ich es bereits früher angegeben habe.[1])

Reaktionen, die bei den vorangehenden Verfahren auftreten.

Aus dem Vorangehenden folgt, dass die Stromdichte und das Verhältnis der freien Salpetersäure bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei als Superoxyd verschieden sind, je nachdem in dem Metall Kupfer enthalten ist oder nicht und zwar aus folgender Ursache.

In allen Metallen oder Legierungen, die behandelt wurden, wurde das Blei in Nitrat übergeführt. Die normale Elektrolyse dieses Nitrates erfolgt bekanntlich nach der Gleichung:

$$Pb(NO_3)_2 = \overbrace{N_2O_5 + O}^{\text{Anode}} + \overbrace{Pb}^{\text{Kathode}}$$

[1]) A. Hollard, Comptes rendus de l'Académie des Sciences CXXIII. p. 1065.
A. Hollard, Bull. Soc. chim. 3. série XVII. p. 886.

Um das Blei als Superoxyd auf der Anode niederzuschlagen, ist ein Zuschuss von Sauerstoff erforderlich. Enthält nun die Legierung kein Kupfer, so kommt dieser Sauerstoff ausschliesslich von der Elektrolyse der freien Salpetersäure:

$$2\,HNO_3 = N_2O_5 + O + H_2$$

Bei Kupfer-Legierungen rührt der Sauerstoff teilweise von der Elektrolyse des Kupfernitrates her:

$$Cu\,(NO_3)_2 = N_2O_5 + O + Cu$$

teilweise von der Elektrolyse der freien Salpetersäure. Folglich kann in diesem Falle die notwendige Menge freier Säure bedeutend kleiner sein.

Die Verschiedenheit der Stromdichte erklärt sich aus der Verschiedenheit der an der Kathode zur Ausscheidung kommenden Verbindungen und der elektrolytischen Vorgänge überhaupt, je nachdem Kupfer zugegen ist oder nicht.

DER ELEKTROLYTISCHE STROMUNTERBRECHER VON DR. A. WEHNELT.

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlen und überhaupt zur besseren Ausnützung von Funkeninduktoren bedient man sich bekanntlich eines Stromunterbrechers. Den Gleichstrom, den uns z. B. Akkumulatoren liefern, leitet man in einen Rumkorff'schen Induktionsapparat; dieser verwandelt durch den Unterbrecher den in ihn gesandten Gleichstrom in Wechselstrom und giebt seine Thätigkeit durch mehr oder weniger mächtige elektrische Funken zu erkennen, welche von einem Pol des Induktors zum anderen in freier Luft zur Ausgleichung der Spannungsdifferenz, überspringen. Der Induktor besteht aus einer inneren primären Spule, welche durch ein mit wenigen Windungen Kupferdrahtes umwickeltes Bündel von weichen Eisenstäben dargestellt wird, ferner der sekundären Spule, welche mit einer sehr grossen Zahl Windungen feinsten und best isoliertesten Kupferdrahtes bewickelt ist und einem Kondensator aus Staniolpapier.

Der Unterbrecher bewirkt die Verwandlung des Gleichstroms in einen Wechselstrom; er bildet neben einer guten Isolierung des Induktors im Innern den wichtigsten Bestandteil. Zwei Arten solcher Unterbrecher giebt es und zwar solche, welche die Unterbrechung durch einen Platinkontakt bewirken, die Platinunterbrecher, und solcher mit Quecksilberkontakt, die Quecksilberunterbrecher. Die sogenannten Motorunterbrecher und Turbinenunterbrecher haben ebenfalls meist Quecksilberkontakt.

Diesen mehr oder weniger komplizierten und daher kostspieligen Unterbrecherapparaten tritt jetzt als neuer Konkurrent der elektrolytische Unterbrecher von Dr. A. Wehnelt in Charlottenburg gegenüber, der sich durch beispiellose Einfachheit und grösste Leistungsfähigkeit auszeichnet.

Der Erfinder ging von folgender den Physikern bekannten Erscheinung aus:[1]) Wenn man mittels zweier Elektroden von ungleich grosser Oberfläche durch einen Elektrolyt einen elektrischen Strom von

[1]) Cfr. „Elektrotechnische Zeitschrift“, 1899. Heft 4.

wesentlich höherer Spannung sendet, als die entgegenwirkende Polarisationsspannung beträgt, so treten an der kleineren oder „aktiven" Elektrode die bekannten Licht- und Wärmeerscheinungen auf, welche schon von Davy und Planté beobachtet wurden. Diese Erscheinungen werden von einem lautsummenden Geräusch von mehr oder minder bedeutender Tonhöhe begleitet, was man durch Einschalten eines Telephons noch deutlicher wahrnehmen kann. Man hat es also nicht mit einem kontinuierlichen, sondern mit intermittierendem Strome zu thun.

Dr. Wehnelt wurde durch diese Erscheinung veranlasst zu untersuchen, welchen Charakter der elektrische Strom beim Eintritt der Leuchterscheinung annimmt. Er könnte erstens derart intermittierend sein, dass er zwischen zwei Intensitätsgrenzen hin und her schwankt, oder er könnte zweitens einem vollkommen unterbrochenen, also zwischen Null und einem Maximalwert schwankenden Strom entsprechen. Ist die zweite Annahme die richtige, findet also eine vollkommene Unterbrechung des Stromes statt, so müsste ein in den Stromkreis geschaltetes Induktorium genau so funktionieren, als wenn es mit einem beliebigen Unterbrecher ausgerüstet wäre.

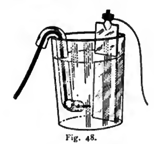


Fig. 48.

Zu den Versuchen diente ein in Fig. 48 abgebildetes Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure, in welche eine Bleiplatte und ein in eine Glasröhre geschmolzener Platindraht taucht, der mit seinem unteren Ende nur wenige Millimeter herausragt. Die Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt, dass als Zuleitung dient. Als Stromquelle diente eine Batterie von 60 Akkumulatoren. Teilweise diente auch Strom aus den Berliner Zentralen zum Betriebe. Die benutzten Induktorien waren für 3, 30 und 50 cm Funkenlänge. Zuerst wurde das kleine Induktorium benutzt und an Stelle seines Platinunterbrechers der beschriebene Apparat eingeschaltet. Induktorium, Unterbrecher und Batterie befanden sich in Serie geschaltet; dem Unterbrecher war ein Kondensator parallel geschaltet.

Erhöhte man nun nach und nach die Spannung, so trat im Moment, wo die Lichterscheinung an der negativen Platinelektrode einsetzte, ein schwacher Funkenstrom zwischen Spitze nnd Platte als Enden der sekundären Spule auf, und die Platinspitze schmolz ab. Man machte sie daher versuchsweise zur Anode und erzielte hiermit folgendes überraschende Resultat. Schon bei geringer Spannung setzte im Moment des Auftretens der Leuchterscheinung ein Funkenstrom zwischen Platte und Spitze am Induktor ein, der bei etwa 80—90 Volt und 3 Ampère in einen Gleichstromlichtbogen überging, der ein pfeifend hohes Geräusch von sich gab und bis zu 7 cm ausgedehnt werden konnte. Durch diesen Versuch war der Beweis erbracht, dass der Strom sehr vollkommen unterbrochen sein muss, da sonst nicht die eben beschriebenen Erscheinungen hätten auftreten können.

Durch diesen Versuch ermutigt, wurden die Induktorien für 39 und 40 cm Funkenlänge eingeschaltet. Der Erfolg war derselbe wie bei dem kleinen Induktorium; nur waren die Wirkungen entsprechend stärker. Schon bei Anwendung von 6 Akkumulatoren, also etwa 12 Volt, setzte die Erscheinung ein. Mit Steigerung der Spannung wurden Flammenbogen von 28, bezw. 46 cm Länge erhalten, die einen Ton entsprechend 100 Schwingungen in der Sekunde ergaben. Solche intensive Funkenströme wurden seither nur mit dem Turbinenunterbrecher[1]) der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft erreicht.

Am besten gelingen die Versuche, wenn man die primäre Spule und den Unterbrecher einfach hintereinander in den Stromkreis schaltet. Hierdurch wird die sonst lästige und hinderliche Selbstinduktion in vorteilhafter Weise gleichsam zur Bethätigung des Unterbrechers nutzbar verwendet.

Die Zahl der Unterbrechungen steigt mit zunehmender Spannung. Die niedrigste Spannung, bei der die Erscheinung eintritt, hangt ganz von den gewählten Verhältnissen im Stromkreise, d. i. Elektrolyt, Elektroden, Widerstand und Selbstinduktion ab. Als Elektrolyt ist am besten verdünnte Schwefelsäure von 20—25° Bé. zu verwenden. Das Metall der Kathode ist ohne Einfluss; fur die Anode hat sich am besten Platindraht

[1]) Cfr. „Die Elektrizität" 1898. Heft 26. S. 609.

von 0,7—0,8 mm Stärke erwiesen. Stroboskopisch gemessen, ergaben sich Unterbrechungszahlen von 200—1500; einige höhere nach dieser Methode nicht mehr messbare Zahlen wurden mit Hilfe von Stimmgabeln auf 1700 geschätzt.

Die Stromstärke nimmt mit der Oberfläche der aktiven Elektrode zu. Die Regulierung der Stromstärke kann daher, anstatt durch Energie verzehrende Widerstände, einfach durch Veränderung der Oberfläche der aktiven Elektrode bewirkt werden.

Die Reinheit und die hohe Frequenz der Unterbrechungen machen den Kondensator ganz überflüssig. Man wird daher bei Versuchen mit schon vorhandenen Induktoren mit Kondensator denselben einfach ausschalten bezw. durch einen dicken Draht kurzschliessen. Die Schaltung gestaltet sich mithin überaus einfach und zwar für ein kleineres Induktorium mit Stromwender folgendermassen,[1]) Fig. 49. Der Platinunterbrecher wird herausgenommen und seine

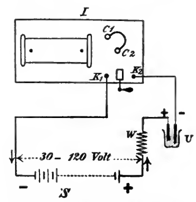


Fig. 49. Schaltung des Stromunterbrechers.

Stativsäulen, welche gleichzeitig die Pole des Kondensators sind (C_1 C_2), durch einen dicken Draht mit einander verbunden. Der positive Pol der Stromquelle wird mit der Platinspitze (Anode) des Unterbrechers in Verbindung gebracht, während der negative der Stromquelle und die Bleikathode der Unterbrecherzelle auf die Klemmen des Stromwenders (K_1 K_2) geschaltet werden. Man achte streng darauf, dass die Platinspitze positiv wird, da sie andernfalls sofort verbrennt.

[1]) Cfr. Dr. B. Donath: „Die Einrichtungen zur Erzeugung der Röntgenstrahlen und ihr Gebrauch." Berlin, Verlag von Reuther & Reichardt.

Bei grösseren Induktoren ohne Stromwender, an dessen Stelle ein einfacher Ausschalter tritt, ist die Schaltung fast noch einfacher, indem der positive Pol der Stromquelle mit der Spitze des Unterbrechers, die Bleiplatte desselben und der negative Pol des Stromerzeugers mit den Klemmen der Primärspule verbunden werden. Durch Vertauschen der für die letztgenannten Klemmen bestimmten Drähte wird der für die Wirkung auf Spitze und Platte günstigere Fall ausgeprobt. Es ist dies derjenige, bei welchem die Funken auf die Mitte der Platte, nicht auf den Rand derselben überspringen.

Beim Schluss des Ausschalters setzt sofort der Funkenstrom ein, indem er infolge der hohen Frequenz und Intensität die Luftschicht mit glänzender Leuchtwirkung durchbricht. Beim Zusammenschieben von Spitze und Platte entsteht ein rauschender Flammenbogen. Wird die Stromstärke durch Ausschalten von Widerstand ohne Vergrösserung der Anode erhöht, so erhöht sich auch der Ton und mithin die Unterbrechungszahl der Zelle, wird hingegen die Oberfläche der Anode durch Vorschieben des Platinstiftes vergrössert ohne äussere Widerstandsverminderung, so erhöht sich naturgemäss zwar die Stromstärke und mit ihr die massige Struktur der Funken, die Unterbrechungszahl jedoch wird kleiner. Wir schliessen daraus, dass die Frequenz steigt mit der auf der Anode lastenden Stromdichte und bei unveränderter Anodenoberfläche mit der Spannung. Der Unterbrecher wird daher am vorteilhaftesten für die Lichtleitungsspannung benutzt und kann im allgemeinen ohne Vorschaltwiderstand direkt an das Netz der Zentrale angeschaltet werden. Die Stromstärke wird durch allmähliches Vorschieben der Platinspitze vergrössert. Hierdurch entfallen alle stromverschwendenden Nebenschlussvorrichtungen, wie sie sonst zum Arbeiten mit Zentralenstrom unentbehrlich sind.

Ausser von der Stromdichte bezw. Spannung hangt jedoch die Unterbrechungszahl auch, wie sich leicht aus den Bedingungen, unter welchen die Erscheinung überhaupt auftritt, schliessen lässt, von der induktiven Beschaffenheit der Primarspule, und, da diese wiederum von der Beschaffenheit und der Belastung der Sekundärspule beeinflusst wird, auch von dieser ab. Die Unterbrechung kann daher unter Umständen bei einer zu geringen Selbstinduktion der Primarwicklung ganz aussetzen. Es ist dann angezeigt, dem Unterbrecher in solchen,

allerdings seltenen Fällen noch einen Vorschaltwiderstand zu geben, welcher mit möglichst hoher Selbstinduktion ausgestattet ist. Die Firma Ferd. Ernecke in Berlin SW., welche die Herstellung und den Vertrieb des Unterbrechers in Händen hat, fertigt geeignete Vorschaltwiderstände an, deren letzte Windungen, welche dem Strom so gut wie kein Hindernis mehr bieten, stark induktiv gestaltet sind.

Induktoren älterer Bauart, deren Primärwicklung meist für die Aufnahme schneller Schwingungen nicht gewickelt ist, lassen sich mit Erfolg durch diesen, wie durch jeden andern schnell arbeitenden Unterbrecher, nicht betreiben; sie kommen für Röntgenzwecke daher ernstlich überhaupt nicht mehr in Frage.

Wenn der Wehnelt-Unterbrecher seine glänzendsten Eigenschaften bei hoher Betriebsspannung entfaltet, so ist er jedoch auch für geringere Spannungen verwertbar, falls die Primärspule des Induktors hierzu qualifiziert ist. Das trifft freilich bei den meisten der modernen Instrumente zu.

Wie Dr. Wehnelt in seiner ersten Veröffentlichung in der „E. T. Z." besonders hervorhebt, machen die hohe Zahl der Unterbrechungen, sowie die ausserordentliche Gleichförmigkeit derselben, das gänzliche Fehlen irgenwelcher der Abnutzung unterworfenen Teile, sowie die Möglichkeit einer unmittelbaren Stromentnahme zum Betriebe derselben aus den vorhandenen Lichtleitungen (100 bis 110 Volt) den neuen elektrolytischen Stromunterbrecher ganz besonders vorteilhaft zur Erzeugung von Röntgenstrahlen. Die Entladungen in luftverdünnten Räumen sind von einer bemerkenswerten Stärke und Gleichförmigkeit. Jedes Flackern des Fluorescenschirmes fällt fort. Die Expositionszeit ist daher für photographische Durchleuchtungen sehr abgekürzt. Auch ist man imstande, schon mit kleineren Induktorien dieselben Wirkungen zu erzielen, die früher nur mit grösseren Apparaten möglich waren. So z. B. gelingt es bereits, mit einem 2 cm-Induktorium und einer grossen Röntgenröhre von 12 bis 15 cm Funkenlänge die Schenkel einer erwachsenen Person zu durchleuchten. Ein 15 cm-Induktor mit einer Röhre von 30 em Funkenlänge gestattet bereits die Durchleuehtung von Brustkorb und Becken.

Ferner wird der neue Unterbrecher unter Benützung von Induktorien mit besonderem Vorteil zu Versuchen mit Tesla-Strömen, mit der Marconi'schen Funkentelegraphie, mit Hertz'schen Wellen und überhaupt zu allen Versuchen, die sonst mit Wechselstrom angestellt worden sind, Anwendung finden.

Da der elektrolytische Unterbrecher selbst verhältnismässig sehr wohlfeil ist und zu seinem Betriebe keines Strom- und geldverzehrenden Nebenschlusses bedarf, verbilligt er auch durch den Fortfall des Kondensators und durch die Erhöhung des Transformationsnutzeffektes die Anschaffungskosten für den Induktor. Für grössere Instrumentarien kann, soweit die genannten Apparate in Frage kommen, hierdurch eine Ersparnis bis zu 40% erzielt werden. Diese letztere verbilligende Eigenschaft, welche der elektrolytische Unterbrecher seinen übrigen guten Qualitäten hinzufügt, wird sicher nicht als die unliebenswürdigste empfunden werden.

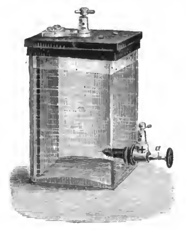


Fig. 50.
Stromunterbrecher nach Dr. A. Wehnelt.

In der recht praktischen Ausführung, wie sie Ferdinand Ernecke, Berlin, liefert, besteht der Wehnelt'sche Unterbrecher aus einem viereckigen, mit einem durchlöcherten Hartgummi-Deckel versehenen Glastrog, Fig. 50, in welchem seitwärts ein durchbohrtes Isolationsstück zur Aufnahme des von aussen regulierbaren Platinstiftes säuredicht eingeschraubt ist.

Durch eine Metallschraube mit Hartgummikordel kann der Platinstift aus einer isolierenden Gummihülse vorgeschoben werden. Die Strecke, um welche der Platinstift aus dem Isolationsstück jeweilig in die Säure hineinreicht, also die wirksame Länge desselben, kann an einer auf der Stange eingeritzten kurzen Millimeterteilung abgelesen

werden. Bei der Nullstellung fällt der Nullstrich mit der Kante des Ansatzröhrchens a zusammen. Die Klemme auf dem Deckel des Troges ist mit der Blei-Kathode verbunden. Das Gefäss wird mit verdünnter Schwefelsäure von 20—25° Bé. bis etwa fingerbreit unter dem Rand gefüllt. Zur Füllung des Ernecke'schen Modells genügt eine Mischung von 1400 cc Wasser und 290 cc Schwefelsäure. Zum Betriebe wird die seitliche untere, in der Nähe der mit + bezeichneten Hartgummikordel stehende Klemme mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden. Die Einstellung der Stromstärke geschieht, wie schon erwähnt, durch Vorschieben des Platinstiftes mit Hilfe der seitlichen Hartgummi-Kordel. Man beginne zunächst mit der geringsten Stromstärke, bei welcher der Unterbrecher überhaupt anspricht und erst allmählich steigere man den Effekt durch Vergrössern der Stromstärke und, falls die Bauart des Induktors einen induktiven Vorschaltwiderstand nötig macht, auch durch successives Ausschalten desselben.

Die überraschenden Erfolge, welche Dr. Wehnelt mit seinem elektrolytischen Unterbrecher erzielte, haben die Aufmerksamkeit der ganzen wissenschaftlichen Welt auf sich gelenkt. Aus den Berichten von Prof. d'Arsonval in den »Comptes rendus« vom 27. Februar d. J. und des Ingenieurs Satori in der »Zeitschrift für Elektrotechnik« vom 30. April d. J. geht hervor, dass man sich in Paris und in Wien eingehend mit dem elektrolytischen Unterbrecher und der Erklärung der Unterbrechungserscheinungen befasst.

Prof. d'Arsonval erhielt bei Anwendung von Gleichstrom aus Akkumulatoren (70 Volt) in einem Rumkorff'schen Induktor einen Lichtbogen von 25 cm Länge. Die mit dem rotierenden Spiegel festgestellte Unterbrechungszahl war wenigstens 1700 per Sekunde. Bei einem Funkeninduktor von 4 cm Funkenlänge wurden sogar über 3000 Unterbrechungen in der Sekunde erhalten.

Bei Speisung des elektrolytischen Unterbrechers durch Wechselstrom aus der Zentrale des linken Seine-Ufers mit 110 Volt fand d'Arsonval die überraschende Thatsache, dass der Induktor genau wie mit dem Gleichstrom arbeitete und dass eine Röntgen-Röhre wie bei Gleichstrom leuchtete. Die Unterbrechung findet also (praktisch, für Induktoren) nur in einem und demselben Sinne statt.

Ueber die Unterbrechungserscheinungen giebt Prof. d'Arsonval folgende Erklärung: Durch den Stromdurchgang wird die Platinspitze weissglühend, die Flüssigkeitsteilchen an derselben erwärmen sich stark und es bildet sich eine Dampfhülle, welche die Elektrode von der Flüssigkeit isoliert, wodurch der Strom unterbrochen wird. Der Dampf kondensiert sich in der umgebenden kalten Flüssigkeit, welche wieder an die Elektrode gelangt und so den Stromschluss wieder herstellt, worauf die Erscheinung von neuem beginnt. Als Beweis der Richtigkeit dieser Erklärung führt d'Arsonval an, dass der Unterbrecher nicht mehr funktioniert, wenn die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 90° C. gebracht wird, da sich dann der Dampf nicht mehr kondensieren kann. Gleichzeitig findet durch die weissglühende Platinspitze eine Wasserzersetzung statt und es scheidet sich an derselben ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff aus.

Bei Anwendung eines Ozon-Erzeugers nach Berthelot erzeugte der mit elektrolytischem Unterbrecher betriebene Induktor unvergleichlich viel grössere Quantitäten Ozon als mit dem gewöhnlichen Unterbrecher. Prof. d'Arsonval bemerkt noch, dass der neue Unterbrecher die Erzeugung regelmässiger und kräftiger Hertz'scher Wellen gestattet, auch sei sein Gebrauch bei der drahtlosen Telegraphie (Funkentelegraphie) angezeigt.

Bei Untersuchung der Unterbrechungskurve zeigte es sich, dass dieselbe von sehr regelmässiger Gestalt ist und dass bei der Unterbrechung weder Zeitverluste noch kraftverzehrende Nebenschwingungen auftreten.

Bevor Satori seine Versuche mit dem Wehnelt'schen Unterbrecher in der oben erwähnten Zeitschrift veröffentlichte, hatten schon die Ingenieure Eichberg und Kallir von der Technischen Hochschule in Wien eine Reihe von Erfahrungen bei Versuchen mitgeteilt, welche sie mit dem Apparate unter Verwendung von Wechselstrom gewonnen hatten.

Ingenieur Satori von der Internationalen Elektrizitäts-Gesellschaft, Wien, änderte die ursprüngliche Form des Wehnelt-Unterbrechens dahin ab, dass er statt der fest eingeschmolzenen, rechtwinkelig gebogenen, kleinen Elektrode, an welcher die Funkenbildung und Unterbrechung stattfindet, eine gerade und in ihrer Längsachse bewegliche Elektrode anordnete. Die Isolation gegen den Elektrolyt wurde durch eine Gummidichtung erreicht, welche gleichzeitig eine leichte Verschiebung des stromführenden Teiles gestattete. Ausserdem wurde anstatt

des Platins Kupfer verwendet, da er bemerkte, dass die Elektrode mit der kleinen Oberfläche einer rapiden Abnützung unterliegt; allerdings ist diese Abnützung bei einem so indifferenten Metall wie Platin geringer als z. B. an Kupfer. Eine geradlinige Elektrode ermöglicht nun in dem Masse, als sich die Metallspitze abnützt, immer wieder, ohne den Versuch unterbrechen zu müssen, die kleine sich bildende Spitze nachschieben zu können. Die Verwendung dieses Unterbrechers zur Erzeugung Röntgen'scher Strahlen wurde zunächst ins Auge gefasst. Nachdem die Röntgen'schen Röhren fast sämtlich so konstruiert sind, dass eine bestimmte Elektrode die Kathode bildet, so ist hochgespannter Wechselstrom nicht ohne weiteres zu verwenden, da sonst eine punktförmige Ausgangsstelle für die Röntgenstrahlen nicht erzielt werden könnte; ausserdem würden die Röhren dadurch beschädigt werden.

Es wurde schon von Eichberg und Kallir beobachtet, dass, wenn man in den primären Stromkreis des Induktoriums Selbstinduktion einschaltet, die sekundären Stromstösse nur in ganz bestimmter, unveränderlicher Richtung erfolgen. Verwendet man keine Selbstinduktion im primären Stromkreis, so kann man anderseits denselben Effekt durch eine bestimmte, jedem Induktorium eigentümliche Stromstärke erreichen.

Die einzige unangenehme Eigenschaft des sonst gewiss sehr brauchbaren Unterbrechers ist nach Satori die ziemlich starke Erwärmung des Elektrolyts. Man ist dann bei konstanter Benutzung des Unterbrechers genötigt, denselben von Zeit zu Zeit sich abkühlen zu lassen, wenn man es nicht vorzieht, eine automatische Abkühlvorrichtung anzuwenden. Eine Abkühlung ist erforderlich, weil die Unterbrechungen nur dann eintreten, wenn die die Unterbrechungsstellen umgebende Flüssigkeit sich verhältnismässig sehr weit unter ihrem Siedepunkte befindet.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen ist uns in dem elektrolytischen Unterbrecher von Dr. Wehnelt ein Apparat gegeben, der bei bisher unerreicht einfacher Zusammensetzung durch grösste Leistungsfähigkeit sich auszeichnet und daher dazu berufen erscheint, in der Röntgentechnik eine grosse Rolle zu spielen. —ck.

ALUMINIUM ALS ERSATZ FÜR KUPFER UND MESSING BEI ELEKTRISCHEN LEITUNGEN.

Kupfer wird gegenwärtig, wie wir dem L'Electricien (404 p. 212) entnehmen, in Folge seiner hohen Leitfähigkeit, seiner Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion, der Leichtigkeit, mit welcher es sich lothen und schweissen lasst, seiner grossen Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit, in grösstem Maasstabe für elektrische Leitungen verwendet. Bis heute ist es für elektrische Leitungen fast ausschliesslich in Gebrauch; nur für die Telegraphenleitungen werden weiche Eisen- oder Messingdrahte und für einzelne Teile elektrischer Maschinen Eisen oder Stahl verwendet.

Für alle diese Zwecke kann Aluminium mit Vorteil verwendet werden, und dieser Artikel verfolgt den Zweck, die Aufmerksamkeit auf den Wert des Aluminiums als elektrischer Leiter im Vergleich zu Kupfer zu lenken. Kupfer und Aluminium sollen also hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit in Form von Barren, Draht und Blech in Vergleich gezogen werden.

Die Dichte des Kupfers beträgt 8,93 (nach der Vereinigung von Kupferproduzenten der Vereinigten Staaten 1893) und seine Leitfähigkeit in reinem, weichen, ausgeglühten Zustande nach Matthiessen 100; gewöhnlich wird sie jedoch nur zu 98 oder 97,61 für die Berechnung einzelner Leitungsquerschnitte angenommen (W. C. Roberts Austin).

Die Zugfestigkeit liegt zwischen 16 500 Pfund auf den Quadratzoll für reines, weiches, ausgeglühtes Metall und 65 000 Pfund auf den Quadratzoll für harte, massive Metallbarren; der Verkaufspreis beträgt in den Vereinigten Staaten für Drähte, Kabel und Stangen ungefähr 14 Cents pro Pfund, d. i. ungefähr 130 Mk. für 100 kg.

Das spezifische Gewicht von Aluminium beträgt 2,63 und sein Leitungsvermögen (technisch rein) 63,00 (nach Thos. F. Seiff von der Westinghouse Electric Company und J. W. Richard), seine Zugfestigkeit für weiches, reines Metall 26000 Pfund und 40000 Pfund auf den Quadratzoll für reines, hartes Metall in jeder beliebigen Form.

Der Preis für Aluminium als Stangen, Barren, Band und Kabeldraht von $2^1/_2$ mm Durchmesser beträgt in Deutschland etwa 280 Mk. für 100 kg bei Abnahme grösserer Quantitäten; die Pittsburg Reduction Co. verkauft unter denselben Verhältnissen das Pfund zu 29 cts ab Fabrik.

Diese Preise sind jedoch besonders günstig und viel niedriger, als die gewöhnlich für Aluminium bezahlten; sie gelten auch nur für Aluminium zu Leitungszwecken und werden so niedrig bemessen, um der Verwendung des Metalles für elektrische Leitungen Ausdehnung zu verschaffen und die geringere Leitungsfähigkeit Kupfer gegenüber durch geringere Preise auszugleichen.

Aus obigen Zahlen folgt nun

1. Das jedes Volum Kupfer $\frac{393}{262} = 3{,}332$ grosser ist, als das gleiche Volum Aluminium,

2. Dass die 14 Cents pro Pfund Kupfer einem gleich langen Stück Aluminium als Barren oder Kabel zu 14 × 3,332 oder 46,65 Cents pro Pfund entsprechen; daher kommt Aluminium, zu 29 Cents das Pfund, nur auf 62% des Preises für Kupfer zu 14 Cents das Pfund bei gleichem Querschnitt zu stehen.

3. Nimmt man für das Leitungsvermögen des Kupfers das Maximum von 100 und für dasjenige des Aluminiums nur 63 an, welche Zahl von der Pittsburg Reduction Co. garantiert wird, so muss man für gleichen Leitungseffekt bei einem gegebenen Querschnitt der Kupferleitung die Aluminiumleitung im Querschnitt vom Verhältnis 100 : 160 in runder Zahl herstellen.

4. In Folge des Dichteunterschiedes beträgt nun das Gewicht eines Leitungsabschnittes Aluminium vom Querschnitt 160 nur 48% des Gewichtes einer Kupferleitung vom Querschnitt 100.

Denn 100 × 8,93 = 893 Gewicht des Kupfers
160 × 2,68 = 428,8 Gewicht des Aluminiums
$\frac{428{,}8}{893} = 48$ Prozent.

5. Was den relativen Kostenpunkt der beiden Leiter bei gleichem Leitungsvermögen betrifft, so ist Aluminium zu 29 Cents billiger als Kupfer zu 14 Cents.

Es soll z. B. ein Kupferdraht von ca. $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser durch Aluminium ersetzt werden; das entsprechende Kabel muss ungefähr $^1/_8$ Zoll im Durchmesser haben.

Eine Meile solcher Aluminiumkabel wiegt 79,46 Pfund und kostet daher 23,04 Dollars.

Eine Meile obigen Kupferdrahtes wiegt 162,32 Pfund und kostet 22,73 Dollars.

Wie oben gezeigt, beträgt aber bei gleichem Leitungsvermögen das Gewicht des Aluminiumdrahtes nur 48% des Kupfergewichtes; folglich wird bei gleichem Leitungsvermögen das Gewicht einer Meile Aluminiumkabel nur 48% des Gewichtes einer Meile Kupferkabel betragen und daher nur 77,91 Pfund entsprechen, so dass die Meile Aluminiumkabel à 29 Cents das Pfund entsprechend einer Meile Kupferkabel (à 14 Cents das Pfund) zum Preise von 22,72 Dollars, nur 22,59 Dollars kosten wird und daher um 0,13 Dollars billiger sein wird als Kupfer.

6. In Frankreich müssen Kupferdrähte und Kupferstangen für elektrische Leitungen eine Zugfestigkeit von 22 kg auf den Quadratmillimeter besitzen, in England 14 Tonnen auf den Quadratzoll und in Amerika 32000 Pfund auf den Quadratzoll, was in allen Ländern ungefähr auf dasselbe hinauskommt.

Aluminium als Draht, Barren oder Stangen für elektrische Leitungszwecke muss genügend rein sein, dass seine Leitfähigkeit 63 beträgt, wenn die des Kupfers zu 100 angenommen wird; das Gewicht muss 48% desjenigen von Kupfer und das Querschnittverhältnis 160 : 100 betragen, so dass also die Zugfestigkeit der Aluminiumleitungen zu der von Kupferleitungen im Verhältnis von 160 : 100 stehen muss, oder was dasselbe ist, dass eine Kupferleitung mit einer Zugfestigkeit von 32000 Pfund auf den Quadratzoll für ein gleiches Leitungsvermögen durch eine Aluminiumleitung mit einer Zugfestigkeit von 51200 Pfund auf den Quadratzoll versetzt werden muss.

Es wurde festgestellt, dass bei Luftleitungen die Last von Schnee und Eis auf dünne Kabel ebenso stark ist, wie auf solche von grösserem Querschnitt, so dass man also in dieser Hinsicht gegen die Verwendung von Aluminiumkabeln wegen ihres grösseren Querschnittes keinen Einwand erheben kann.

Da das Gewicht von Aluminiumleitungen nur 48% solcher aus Kupfer, und ihre Zugfestigkeit etwas mehr als 60 beträgt, so kann man also die Stützpunkte auseinanderrücken und die Zahl der Isolatoren und Träger, durch welche immer Elektrizität verloren geht, vermindern.

Entsprechend gezogener Aluminiumdraht ist ebenso geschmeidig, ebenso wiederstandsfähig gegen Torsion und ebenso leicht zu rollen, wie Kupferdraht. Die Geschmeidigkeit von Aluminiumdraht hängt indes in bedeutendem Maasse von der bei der Herstellung verwendeten Sorgfalt und Geschicklichkeit ab. Wenn er z. B. stark ausgezogen oder nicht geeignet gekühlt wird, so wird er viel zu spröde.

Ein harter, in einer Diamantdrahtziehmaschine besonders fein ausgezogener Kupferdraht kann mit einer Zugfestigkeit von 65000 Pfund auf den Quadratzoll erhalten werden; bei Aluminium können unter gleichen Bedingungen kaum 50000 Pfund auf den Quadratzoll erreicht werden.

Durch Legierung mit einem geringen Prozentsatz fremder Metalle kann man die Zugfestigkeit von Aluminiumdraht bedeutend erhöhen. Die Pittsburg Reduction Co. ist gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, um festzustellen, mit welcher Legierung bei gleichem Leitungsvermögen das Maximum der Zugfestigkeit erreicht wird. Soviel steht jedoch schon jetzt fest, dass man mit Sicherheit eine Aluminiumlegierung herzustellen in der Lage sein wird, die in Drahtform eine Zugfestigkeit von 65000 Pfund auf den Quadratzoll und ein elektrisches Leitungsvermögen von über 50% nach der Skala von Matthiessen besitzen wird. Diese Legierung könnte sehr gut mit den Drähten aus Hartkupfer und Siliziumbronze konkurriren, welche überall verwendet werden, wo das Maximum der Zugfestigkeit zugleich mit hoher Leitfähigkeit verlangt wird.

Gegen die Korrosion sind die Aluminiumleitungen viel widerstandsfähiger als die aus

Kupfer. In trockener Lage widersteht das Kupfer sehr gut; unter der Einwirkung von Feuchtigkeit dagegen überzieht es sich rasch mit einer Schicht basischen Karbonates, welches selbst korrosive Wirkung besitzt und daher den Draht nicht gegen spätere Einwirkung schützen kann. Ammoniak wirkt auf Kupfer ein unter Bildung einer löslichen Kupferoxydammoniakverbindung. Diese Reaktion ist besonders zu fürchten, wenn Kupferdrahte bei elektrischen Bahnen in solchen Gegenden verwendet werden, wo der Boden öfters der Wirkung ammoniakalischer Losungen ausgesetzt ist.

Auch Aluminium erleidet in trockener Luft keinerlei Einwirkung; Feuchtigkeit verursacht Bildung von Aluminiumoxyd, Thonerde, welche unschädlich ist und das Metall durch einen undurchlässigen Ueberzug vor jeder weiteren Korrosion schützt. Ammoniakalische Losungen wirken auf Aluminium nur oberflächlich ein unter Bildung eines braunen siliciumhaltigen Ueberzuges, welcher die Korrosion des Metalles durch organische oder Miniralsäuren in feuchter oder trockener Umgebung verhütet. Schwefelhaltigen Gasen, wie sie aus den Lokomotiven entweichen, widersteht Aluminium noch besser als Kupfer.

Schützt man Aluminium vor der galvanischen Wirkung eines anderen elektronegativen Metalles, so wird es weniger leicht angegriffen als Kupfer.

Der einzige Grund, welcher Aluminium als Leitungsmaterial hinter Kupfer zurückstehen lässt, liegt in der Schwierigkeit, es zu lothen, oder zu schweissen. Man kann es zwar lothen aber nur schwierig und viel langsamer als Kupfer; ausserdem geben die so hergestellten Verbindungen sehr bald nach in Folge der galvanischen Wirkung, die durch den Kontakt des Aluminiums, welches viel stärker elektropositiv ist als Kupfer, mit den Lotmetallen entsteht.

Für mehrere Anwendungen kann Aluminium mit Kupfer überzogen werden, und dann lassen sich die so erhaltenen Kupferoberflächen loten oder schweissen.

Man hat mannigfache Versuche angestellt, Aluminiumstücke, statt durch Loten, mittelst Verbindungsstücken und verschiedenen Verhandarten zu verbinden. Das beste bisher gefundene Verfahren besteht in folgendem: Man schneidet dünnes Aluminiumblech in Streifen und wickelt daraus zwei ca. 6 Zoll lange Zylinder mit entgegengesetzter Wicklungsrichtung; in diese Zylinder steckt man die zu verbindenden Drahtenden und dreht Bleche und Draht mit einer Zange solange zusammen, bis die Verbindung innig genug ist. Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungsstellen sind viel widerstandsfähiger als der Draht oder das Kabel selbst und für Luft und Feuchtigkeit absolut undurchlässig.*)

Die C. Mc. Intyre Company in Newarl N. J. und die American Electric Fuse Co. in Chicago Ill. besitzen Patente für Aluminiumverbindungstücke, die sehr zufriedenstellende Erfolge aufweisen.

*) S. diese Zeitschrift. Jahrg. I. 1. S. 9. »Das Arld'sche Drahtbandverfahren«.

Ein weiterer Uebelstand, welcher die Verbreitung des Aluminiums in seiner Verwendung für elektrische Leitungen aufhält, liegt in den Kosten der Isolatoren, die in Folge des grosseren Querschnittes der Aluminiumleitungen um ungefähr ein Drittel hoher sind als für die entsprechenden Kupferleitungen. Um diesen Unterschied auszugleichen, müsste das Aluminium billiger werden.

Es ist also wahrscheinlich, dass Aluminium in grossem Masstabe für elektrische Leitungen verwendet werden wird, wenn die Mehrkosten der Isolatoren durch den billigen Preis des Metalles aufgewogen werden. Die Pittsbury Reduction Co. trägt in der Absicht, in dieser Hinsicht reichliche Erfahrungen zu sammeln, in gewissen Fällen die erwähnten Mehrkosten.

Unter gewissen Umständen, wenn die Leitungen für keine bestimmte Energiemenge möglichst wenig Raum einnehmen sollen, muss natürlich Kupfer gewahlt werden.

Jedenfalls scheint das Aluminium für Leitung von Elektrizität in Stangen besonders für Uebertragung von Hochspannungen auf weite Distanzen, für lange Telephonlinien und für rascharbeitende Telegraphenleitungen eine grosse Zukunft zu haben.

Was die Hämmerbarkeit betrifft, steht Aluminium unmittelbar nach Gold unter allen Metallen oben an. Seine Dehnbarkeit grenzt an die des Kupfers, so dass es für elektrische Zwecke genau so wie dieses zu Drähten jeder Stärke gezogen werden kann.

Aluminium kann in demselben Grad von Reinheit wie Kupfer erhalten werden.

Die Metallurgie des Kupfers ist verhältnismässig kompliziert infolge der Schwierigkeit, aus den Erzen reine Oxyde zu erhalten. Die meisten Kupfererze enthalten Schwefel, Blei und Eisen, ausserdem in geringeren Mengen andere Metalle wie Arsen, und Antimon.

Die Gegenwart aller oder irgend eines dieser Metalle in metallischem Kupfer drückt das Leitungsvermogen bedeutend herab. Für viele Zwecke wird das natürliche Kupfer aus der Gegend der Oberen Seen infolge seiner gleichmässigen Zusammensetzung und des Fehlens jeglicher Verunreinigung am hochsten geschätzt; für elektrische Leitungen giebt man indes dem Elektrolytkupfer den Vorzug.

Das Aluminium für elektrische Leitungen kann gegenwärtig mindestens 95,5% rein erhalten werden. Es wird also nicht der Grad von Reinheit garantiert, wie bei Elektrolytkupfer für gleiche Zwecke; wenn man es jedoch in absolut reinem Zustande wird darstellen können, so wird es ohne Zweifel fast in allen Punkten mit dem Kupfer wetteifern konnen.

Schon jetzt nimmt die Verwendung von Aluminium für elektrische Leitungen fortwährend zu. In grosserem Masstabe wurde es zuerst bei der Anlage der Pittsburg Reduction Co. an den Niagarafallen, welche seit 1895 im Betriebe ist, ausgeführt. Die Leitungen sind für je 1000 HP. infolge der niedrigen Spannung von grossem Querschnitt und geben, was Leitungs-

vermögen, Widerstand gegen Korrosion, leichte Herstellung und Abplattung der Verbindungen, Leitungsverluste etc. betrifft, bessere Resultate als Kupferleitungen unter gleichen Bedingungen.

In den Chicago Stock Yards befindet sich gegenwärtig bereits seit einiger Zeit eine Meile Aluminiumdraht im Betriebe oberhalb einer Telephonlinie aus Kupferdraht, welcher von den schwefligen Gasen aus den zahlreich verkehrenden Lokomotiven bereits stark angegriffen ist, während das unter ganz gleichen Bedingungen befindliche Aluminium der Korrosion energischen Widerstand leistet.

Nimmt man die Theorie als zutreffend an, dass der Durchgang von Wechselströmen mit hoher Spannung und grosser Frequenz hauptsächlich an der Oberfläche oder in nächster Nähe der Oberfläche der Leiter erfolgt, so erscheint notwendigerweise die Verwendung von Aluminiumleitungen, deren Querschnitt grösser ist als der von Kupferleitungen, für derartige Ströme geboten.

Was die Telephonlinien betrifft, so wird seit jeher anerkannt, dass mit Aluminiumleitungen von gleichem Querschnitt, wie Kupferleitungen, auf Entfernungen bis zu 10 Meilen gute und kräftige Uebertragung erreicht wird; für grosse Distanzen liegen noch keine vergleichenden Resultate vor. Man kann indes annehmen, dass eine Aluminiumleitung vom Querschnitt 160 dieselben Resultate geben wird, wie eine Kupferleitung vom Querschnitt 100.

Aluminium ersetzt heutzutage das Messing für viele künstlerische Verwendungen, und die daraus hergestellten Gegenstände sind 10 Prozent billiger als die gleichen aus Messing gefertigten.

Es ersetzt Messing auch für mehrere elektrische Zwecke, vorausgesetzt, dass das käufliche Aluminium weniger Eisen enthält als das käufliche Messing und daher weniger magnetisch ist.

Das elektrische Leitungsvermögen von Aluminium ist bedeutend grösser als das des Messings bei gleichem Querschnitt. Bisher wurde Messing infolge seiner im Vergleich zu Eisen und Stahl geringen magnetischen Wirkung fast ausschliesslich für nahezu alle elektrischen Apparate verwendet, bei welchen ein Kern verschiedener Form zur Bewirkung von Lüftung notwendig ist, wie für Motoren, Generatoren und Transformatoren; diese Stücke können bei gleichem Längs- und Querschnitt aus Aluminium um 10% billiger hergestellt und infolge ihrer Leichtigkeit vorteilhafter verwendet werden.

In Fällen, wo geringes Leitungsvermögen erwünscht ist, wie an den Teilen, die sich im Magnetfelde bewegen, kann Aluminium mit Zink oder irgend einem anderen Metall legiert verwendet werden. (S. a. Seite 85.)

REFERATE.

Analyse des bei der elektrolytischen Kupferaffinierung gefällten Schlammes. A. Hollard. (L'Electricien XVII. 404. 215.)

Bekanntlich besteht bei der elektrolytischen Affinierung des Kupfers die Anode aus Rohkupfer, die Kathode aus reinem Kupfer und das Bad aus saurer Kupfersulfatlösung. Unter der Einwirkung des Stromes lösen sich das Kupfer und ein Teil der Verunreinigungen der Anode; das Kupfer wird an der Kathode wieder ausgeschieden, die Verunreinigungen bleiben in dem Bade in Lösung, bis es damit gesättigt ist. Andere Verunreinigungen dagegen werden nicht gelöst, sondern bilden am Boden des Gefässes einen Niederschlag, den man „Elektrolysenschlamm" nennt. Derselbe besteht aus Gold, Silber, ferner aus Salzen von Arsen, Antimon, Blei, Wismut, Kupfer, Selen und Tellur.

Der grosse Reichtum dieses Schlammes an Gold und Silber verleiht ihm bedeutenden Wert, wie folgende Analysen zeigen:

	I	II	III	IV
Silber	25,816	36,521	38,480	46,580
Gold	0,0337	0,0768	0,1020	0,1504
Kupfer	18,475	24,042	18,516	18,475

Der Schlamm wird nur nach seinem Gehalt an Gold, Silber und Kupfer bewertet.

Zur Bestimmung des Goldes und Silbers war bisher die Analyse auf trockenem Wege in den elektrolytischen Kupferraffinerien zugelassen und auch von Käufer und Verkäufer des Schlammes angenommen. Diese Methode besteht darin, einige Gramme Schlamm mit etwas Bleioxyd und geeigneten Flussmitteln zu schmelzen, um alles Gold und Silber in einem Bleiregulus zu vereinigen. Dieser Regulus wird kupelliert, und man erhält hierdurch ein Korn, welches aus dem in der Probe enthaltenen Gold und Silber besteht. Man wiegt das Korn, löst es in Salpetersäure, wiegt das ungelöst bleibende Gold und bestimmt das Gewicht des Silbers aus der Differenz. Was das Kupfer betrifft, so wird es gewöhnlich auf volumetrischem Wege nach Volhard bestimmt; der Schlamm wird mit Königswasser behandelt, das Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft.

Die Bestimmung des Kupfers ist, wie hieraus ersichtlich, langwierig und kompliziert; die Methode für Gold und Silber ist verhältnismässig einfach, lässt aber, was die Genauigkeit der Resultate betrifft, viel zu wünschen übrig. Bei den meisten Mischungen für die Schmelzen zur Abscheidung von Gold und Silber vermisst man Salpeter, welcher indes allein im Stande ist,

den grössten Teil der Verunreinigungen in die Schlacken überzuführen und es allein gestattet, ein Korn von reinem Gold und Silber zu erhalten. Der Grund hiervon liegt darin, dass die Verwendung von Salpeter einen Teil des Silbers in die Schlacke überführen kann; vermeidet man dagegen die Verwendung des Salpeters, so kann eine gewisse Menge Goldsulfid und Goldarseniat entstehen, welches nicht in den Bleiregulus übergeht (Rivot).

Bei der von mir angewendeten Methode geht das Hauptbestreben nicht dahin, alles Silber, sondern das gesamte Gold auf trockenem Wege abzuscheiden, und das mit Hülfe von Salpeter. Silber und Kupfer werden auf nassem Wege bestimmt. Die Methode ist streng genau und erfordert wenig Arbeit.

Bestimmung von Gold. — Man stellt ein iniges Gemenge her.

Getrockneter und gepulverter Schlamm	12,5 g
Bleiglätte	50,0 g
Salpeter	10,0 g
Trockenes Natriumkarbonat	25,0 g
Geschmolzener, gepulverter Borax	15,0 g

Mit diesem Gemenge füllt man einen Tiegel bis hochstens zur Hälfte, bedeckt die Masse mit trockenem Natriumkarbonat und erhitzt sehr langsam bis zum ruhigen Schmelzen; nun fügt man auf einmal ein Gemenge von 20 g Bleiglätte und 0,4 g Kohle hinzu, um die Teilchen metallischen Bleis, die noch in der Schlacke bleiben konnten, am Boden des Tiegels zu vereinigen. Zum Schluss giebt man einige Minuten lebhaftes Feuer. Die ganze Operation dauert ungefahr dreiviertel Stunden. Man zerschlägt nun den Tiegel und erhält einen Bleiregulus von 15 bis 20 g. Während des Schmelzens darf man die Masse nicht etwa mit einem Eisenstab umrühren, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, einen Bleiregulus mit viel Antimon und Eisen zu erhalten, wodurch die Kupellation, die nunmehr vorgenommen wird, erschwert würde.

Bestimmung von Silber und Kupfer. — 5 g getrockneter und gepulverter Schlamm werden in einem Porzellanschiffchen in einem Strome trockenen Chlores erhitzt, bis keine flüchtigen Chloride mehr entweichen. Man erhält einen Rückstand, der aus den Chloriden von Silber, Kupfer, Blei und Gold besteht. Durch verdunnte Salpetersäure wird das Kupfer gelost; man filtriert und verdampft mit 5 cm³ Schwefelsäure bis fast zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit 20 cm³ gewohnlicher Salpetersaure auf, verdünnt auf 300 oder 350 cm³ und fällt das Kupfer auf elektrolytischem Wege.

Das Chlorsilber lost man in einer Cyankaliumlosung indem man 120 bis 140 cm³ einer 20prozentigen Losung darauf giesst; nach dem Filtrieren verdünnt man auf 200 cm³, nimmt 50 cm³ davon weg und verdünnt auf 300 oder 350 cm³. Das so erhaltene Bad ist 20 prozentig und wird mit 0·05 Ampères während 24 Stunden elektrolysiert. Man erhält so einen reinen, vollständigen Silberniederschlag.

Auf diesem Wege konnen auch mehrere Analysen gleichzeitig durchgeführt werden.

Reinigung und Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch Ozon, durch den elektrischen Strom und durch vereinte Anwendung beider. Franz Peters. (Ztschr. Elch. V. 22.)

Das im Jahre 1848 aufgekommene Verfahren, durch Elektrolyse Rübensäfte zu reinigen und zu entfarben erhielt durch Zuhülfenahme von Ozon bald eine Erweiterung. Bald wurde die Vorbehandlung der elektrolysierten Safte in Aussicht genommen, bald die Nachbehandlung. Durch gleichzeitige Anwendung beider glaubt man das Mittel zu einer gründlicheren Reinigung und Entfarbung gefunden zu haben. Ein Vergleich dieser drei Saftreinigungsmethoden wird am besten ihre Zweckmässigkeit erläutern.

1. Behandlung stark dunkel gefärbten Sirups mit Ozon allein.

Der mit Wasser stark verdünnte Sirup zeigte folgende Zusammensetzung:

Spezifisches Gewicht		1,02601
Zucker	°/o	1,42
Trockensubstanz	„	5,99
Asche	„	0,66
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,91
Reinheitsquotient		23,71
Salzquotient		2,15
Quotient der organischen Stoffe		0,36
Farbe		200

Drei Stunden lang wurde bei starkem Umrühren Ozon durch strahlig angeordnete Rohren in den Sirup geleitet. Die Untersuchung der ozonisierten Flussigkeit ergab:

Spezifisches Gewicht		0,2583
Zucker	°/o	1,56
Trockensubstanz	„	6,06
Asche	„	0,66
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,84
Reinheitsquotient		25,74
Salzquotient		2,36
Quotient der organischen Stoffe		0,41
Farbe		130

Die so erhaltene Entfärbung beträgt 35%. Die Reinigung ist, wie man aus der geringen Erhohung des Reinheitsquotienten ersieht, nicht bedeutend, ebenso die Entfärbung.

2. Elektrolytische Behandlung:

Die beiden Anoden bestanden aus Zink, die Kathode aus Kohle.

Durchschnittliche Stromstarke	0,9 Amp.
Durchschnittliche Anodenstromdichte auf 1 qm	62,5 Amp.
Durchschnittliche Badspannung	6 Volt.
Dauer	3 Stunden

Der abfiltrierte Sirup ergab:

Spezifisches Gewicht		1,02409
Zucker	°/o	1,61
Trockensubstanz	„	5,61
Asche	„	0,59
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,41

Reinheitsquotient 28,70
Salzquotient 2,73
Quotient der organischen Stoffe . . . 0,47
Farbe 50

Die Entfärbung ist bedeutend stärker wie zuvor und beträgt 75%. Auch die Reinigung ist eine bessere.

3. Behandlung gleichzeitig mit Ozon und dem elektrischen Strom.

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei 1 und 2. Nach 3stündiger Versuchszeit zeigte der Sirup folgende Zusammensetzung:

Spezifisches Gewicht 1,02500
Zucker . . . . % 1,78
Trockensubstanz . . . . . . „ 5,52
Asche . . . . „ 0,35
Organische Nichtzuckerstoffe . . „ 3,39
Reinheitsquotient 32,25
Salzquotient 5,10
Quotient der organischen Stoffe . . . 0,53
Farbe 10

Diese Tabelle zeigt deutlich, dass bei gemeinsamer Anwendung von Elektrizität und Ozon Entfärbung und Reinigung die vollkommenste von beiden ist.

Die Entfärbung beträgt 95%, der Reinheitskoeffizient ist um 36% gestiegen.

Ein analoger Versuch führte dieselben Resultate herbei und bewies, dass Ozon mehr eine Entfärbung erzielt und der elektrische Strom beides in fast gleichem Masse thut. Am weitgehendsten gereinigt und gefärbt wird der Sirup durch Anwendung beider Agentien. Eine übersichtliche Zusammenstellung der durch beide Versuche erzielten Resultate zeigt dies deutlich:

	Entfärbung und Erhohung der Reinheit in Prozenten.					
	1. durch Ozon		2. durch Elektrolyse		3. durch Ozon u. Elektrolyse	
	I	II	I	II	I	II
Entfärbung	35	55	75	75	95	87½
Reinheitsquotient	8½	10½	21	17½	36	35
Salzquotient	10	9	27	55	137	58
Quotient der organischen Stoffe	14	15½	31	20½	47	51½

Ein weiterer Vorteil, den man der vereinten Anwendung von Ozon und Elektrizitat verdankt, ist der, dass der Geschmack des Sirup's reiner wird und Garung und Pilzbildung sogar nach 3 Wochen noch nicht zu bemerken waren, dagegen stark an den verdünnten Rohsirup aufgetreten waren.

Verleys Verfahren zur Klärung von Zuckersäften durch Ozon.[1] (L'Industrie Electro-Chimique 1899. 3. 25.)

Nicht allein bei der Herstellung künstlicher Parfüms hat man mit Erfolg das Ozonisationsverfahren angewendet, auch die Zuckerindustrie bedient sich desselben zur Klärung des Zuckersaftes. Freilich bietet die fabrikmässige Herstellung von Ozon noch mancherlei Schwierigkeiten, denn bisher ist es noch nicht gelungen, reines Ozon zu gewinnen; stets findet sich eine ziemliche Menge Sauerstoff mit vor; da die im Laboratorium übliche Art, Ozon mittels des Ruhmkorffschen Funkenapparats herzustellen, sich in der Praxis nicht verwenden lässt, hat man folgenden Apparat konstruiert: Eine mit Isolierfüssen versehene Schieferplatte wird mit einer polierten Aluminiumscheibe bedeckt; beide Platten haben in der Mitte ein Loch, durch welches die ozonisierte Luft angesogen wird; dieselbe windet sich durch ein aus senkrecht über einander gelegten Glasstäben hergestelltes Gestell hindurch, welches auf diesen Platten aufgestellt wird. Darüber stülpt man ein mit Silberfolie belegtes Glas. Der Boden des Glases und die Aluminiumplatte werden mit den Polen eines Wechselstroms verbunden, welcher im Glase das Ozon erzeugt. Dank einer Erfindung des deutschen Ingenieurs **Herz** ist es mir geglückt, 100 Millionen Schwingungen gegenüber der früheren Anzahl von 80, zu erzielen. Die ersten Versuche stellte ich auf dem Werk des Herrn **Bouillant** während der Campagne 1897 an. Um einen regelmässigen Verbrauch des Ozons zu ermöglichen, wurden Sammler aufgestellt, denen das Ozon aus den einzelnen Apparaten zugeführt wurde. Rührmaschinen bewirkten eine innige Vermengung des Ozons mit dem Zuckersaft; aus einem Zuckersaft-Behälter wurde das Ozon in den nächsten geleitet. Im ganzen waren deren drei aufgestellt.

Der Hauptzweck der Verwendung von Ozon ist nun der, dass das Ozon, ohne dabei den Zucker anzugreifen, die organischen Verunreinigungen gänzlich zerstört; hauptsächlich sind es die den bitteren Geschmack der Zuckerrübe hervorrufenden Substanzen. Auch der Alkaligehalt wird vermindert; denn durch Bildung neuer Säuren entstehen Alkalisalze, welche ihrerseits durch Hinzusetzen von Schwefelsäure und Bariumoxyd ventralisiert werden.

Man kann wohl sagen, dass etwa 50 Prozent der den Sirup verunreinigenden Substanzen durch dies Verfahren entfernt werden und der fertige Zucker zeigt einen äusserst angenehmen Geschmack, der dem des Rohrzuckers nahe kommt.

[1]) Auszug aus einem von A. Verley auf dem 24. Kongress des Verbandes der Zuckerchemiker im März 1899 gehaltenen Vortrag.

Verwendung von Aluminium in Messingbädern.

(El. Anz. nach »The Aluminum World«).

Der Zusatz von Aluminium zu diesen Bädern würde den Erfolg haben, das Abblättern des Niederschlages zu vermeiden und seinen mechanischen Widerstand zu erhöhen. Mit 1 pCt. Aluminium tritt der Erfolg ein; bis 10 pCt. kann man zusetzen. Das Aluminium wird den Bädern in Form einer Zink-Aluminium-Legierung zugeführt, welche 5 pCt. des letzteren Metalles enthält. Die Legierung selbst erhält man, wenn man dem in einem Graphittiegel geschmolzenen Aluminium die erforderliche Menge Zink zusetzt.

Neues Verfahren zur Versilberung von Aluminium. (Kraft und Licht, Düsseldorf).

Man versilbert bis jetzt Kupfer und seine verschiedenen Legierungen meist in einem elektrolytischen Bade, welches aus einer Lösung von 25 pCt. Silbernitrat und 75 pCt. Cyankalium besteht. Dagegen ist es bis jetzt nicht gelungen, die Versilberung von Aluminium in derartigen Bädern zu erzielen, weil dieselben infolge ihrer starken kaustischen Eigenschaften, d. h. infolge des hohen Gehaltes an Cyankalium, das Aluminium stark angreifen and dessen regelmässige Versilberung unmöglich machen. Ein Bad, welches die vorstehenden Nachteile nicht besitzt, vielmehr gestattet, Aluminium mit einer festhaltenden Silberschicht zu bedecken, hat sich Otto Paul Nauhardt (Paris), in Deutschland durch folgender Zusammensetzung patentieren lassen. Man nimmt eine wässerige Lösung von fast gleichen Teilen Silbernitrat und Cyankalium, wobei die Menge des letzteren diejenige des ersteren nur um gerade so viel übersteigt, als unbedingt nötig ist, um die Salze vollständig zu lösen und das Bad für den elektrischen Strom leitungsfähig zu machen. Die kaustischen Eigenschaften dieses Bades, welche immer noch genügen, um das Aluminium anzugreifen, werden dann durch einen entsprechenden Zusatz eines Alkaliphosphates, besonders Ammoniakphosphat, neutralisiert. Mit Hilfe dieses Bades, welches kalt benutzt wird, ist es möglich, auf Aluminium eine gleichmässige, festhaftende Schicht von Silber niederzuschlagen. Das Aluminium wird vorher in der gewohnten Weise vorbereitet, indem man es mit kaustischem Kali beizt und reinigt und dann mit gepulvertem Bimstein abreibt und poliert. Es ist vielleicht nötig, zu erwähnen, dass dem Chemiker das Prinzip der Anwendung von elektrolytischen Bädern, welchen ein Phosphat zugesetzt wird, nicht neu erscheinen vermag, da man bekanntlich den heissen Bädern, welche zum Vergolden von Kupfer und anderen Metallen dienen, in der Regel ein Pyro- oder Meta-Phosphat zusetzt; hierzu ist aber zu bemerken, dass derartige Goldbäder für Aluminiumvergoldung ebenfalls nicht zu gebrauchen sind, weil sie das Aluminium gleichfalls stark angreifen. Die Anwendung von Alkaliphosphat (Ammoniakphosphat usw.) zum Neutralisieren eines kalten elektrolytischen Bades, welches Silbernitrat und Cyankalium in fast gleichen Mengen enthält, ergiebt eine neue technische Wirkung, nämlich die Möglichkeit, Aluminium mit einer gleichmässigen, gut haltenden Silberschicht zu bedecken.«

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Elektrischer Sammler. — Akkumulatorenfabrik »Maarssen« in Maarssen, Holland. — D. R.-P. 100878.

Die durch ausziehbare poröse Scheidewände hergestellten Abteile einer porösen Zelle sind mit einer aus einer Mischung von Bleioxyden mit organischen Kalksalzen, sowie mit Alkalisulfaten und Schwefelsäure bestehenden Masse gefüllt. In diese ragen entsprechend geformte Stromableiter. Ein solcher Sammler besitzt eine lange Lebensdauer und gewährleistet ein schnelles Laden und sicheres Entladen unter Ausschluss von Kurzschluss.

Verfahren zur Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium. — G. Weil und Alfred Levy in Paris. — D. R.-P. 100889.

Der Aluminiumgegenstand wird mit einer alkalischen Metallösung, z. B. einer ammoniakalischen Nickel- oder Kobaltlösung, mit oder ohne Zusatz von Cyaniden und Schwefelcyanalkaliverbindungen behandelt, wobei sich unter Lösung von Aluminium eine entsprechende Menge von Nickel oder Kobalt auf dem Aluminiumgegenstande niederschlägt. Auch kann die Lösung als Elektrolyt benutzt werden, wobei dann der Aluminiumgegenstand die Kathode bildet.

Verfahren der elektrischen Destillation. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin. — D. R.-P. 100921.

Um bei elektrischen Schmelzöfen durch den Lichtbogen in Dampfform verwandelte Bestandteile der Beschickung wieder zu gewinnen, wird die röhrenförmige Kohlenelektrode *k* mit einer Vorlage *v* versehen. Die Beschickung *x* wird hierbei in dem Ofenraum so hoch gehalten, dass der gesamte, im Lichtbogen gebildete Dampf in der Vorlage sich niederschlagt.

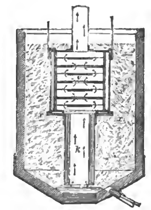


Fig. 51.

Aufbau von Elektroden, welche von abwechselnd übereinander gelegten, gewellten und glatten, hohlkegelstumpfförmigen Blechen gebildet werden. — Henri Pieper Fils in Lüttich. — D. R.-P. 100971.

Die Elektroden werden so in einander gesetzt, dass die durch die radialen Wellungen gebildeten auf-, be-

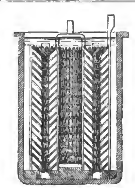


Fig. 52.

ziehungsweise absteigenden Kanäle der einen Elektrode die entgegengesetzte Richtung der Kanäle der anderen Elektrode haben. Hierdurch wird erreicht, dass die sich entwickelnden Gase bei ihrem Entweichen aus der

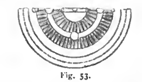


Fig. 53.

Elektrodenmasse eine nachsaugende Wirkung auf die in derselben befindliche Erregerflüssigkeit ausüben und dieselbe so in fortwährender Strömung erhalten.

Erregerflüssigkeit für Sammelbatterien. — Alexis Werner in London, Peckham. — D. R. P. 100972.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus einer Lösung von Cadmium-, Magnesium- und Zinksulfat, wobei das Magnesium als Härtungsmittel für den bei der Ladung auf der negativen Elektrode entstehenden Niederschlag der in der Erregerflüssigkeit enthaltenen Metalle dient. Das Zinksulfat kann durch ein Metallsulfat der Eisengruppe ersetzt werden.

Verfahren zur elektrochemischen Ablösung des Kupfers oder Nickels oder ihrer Legierungen von Eisen oder Stahl. — Joseph Roder in Berlin. — D. R. P. 100975.

Die mit dem Kupfer, Nickel o. dgl. versehenen Gegenstände werden als Anoden in ein Bad, bestehend aus salpetersaurem Natrium, eingehängt, welches bei schwacher Spannung (unter 2 Volt) nur das Kupfer und Nickel, nicht aber Eisen löst.

Verfahren zur Herstellung aktiver Masse für Stromsammler. — S. Hammacher in Berlin. — D. R. P. — 101026.

Die wirksame Masse besteht aus einem Gemisch von basischen Bleiphenylaten, -kresylaten oder analogen Körpern und Metalloxyden (Bleioxyden). Die Masse kann durch Vermischen der Bestandteile oder durch geeignete chemische Einwirkung wässeriger Phenollösungen auf die Metalloxyde erzeugt werden.

Elektrischer Ofen mit heb- und senkbarer Bodenelektrode. — Carl Mayer in München. — D. R. P. 101131.

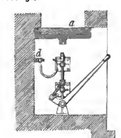


Fig. 54.

Die Hebevorrichtung für die Bodenelektrode *a* steht mit dem elektrischen Leitungskabel *d* in Verbindung, wodurch beim Anheben der Bodenelektrode der Stromschluss bewirkt wird.

Verfahren zur Herstellung poröser Gefässe für elektrische Batterien. — John Laskey Dobell in Harlesden, County of Middlesex, England. — D. R. P. 101133.

Gemahlener und gebrannter Magnesit wird mit einer Lösung von Borsäure in Wasser oder reinem oder verdünntem Alkohol zu einem Teig geknetet, der dann in die gewünschte Form gebracht und gebrannt wird.

Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere von Zink. — C. Hoepfner in Frankfurt a. M. — D. R. P. 101177.

Die Elektrolyse erfolgt in einer durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenraum getrennten Zelle, vorzugsweise unter Benutzung eines aus Zinkchlorid oder Zinkacetat gebildeten Elektrolyten mit löslichen, aus einem anderen als dem zu gewinnenden Metall bestehenden Anoden (Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon u. s. w.). Einer Verunreinigung der Kathodenlauge durch aus dem Anodenraum durch das Diaphragma diffundierende Lauge (z. B. Bleichlorid oder Bleiacetat) wird durch Zusatz geeigneter Lösungen oder suspendierter Stoffe, durch deren Einwirkung auf das gelöste Anodenmetall letzteres in solcher Weise gefällt wird, dass dabei der Elektrolyt der Kathode gebildet wird, begegnet. So wird z. B. Bleichlorid bezw. -acetat durch Zinksulfat oder -sulfit gefällt, wobei Zinkchlorid oder -acetat entsteht. Diese Umsetzung kann in- oder ausserhalb der Zelle erfolgen.

Verfahren zur Darstellung von Beryllium. — Louis Liebmann in Frankfurt a. M. — D. R. P. 101326.

Berylliumverbindungen, z. B. Beryllerde oder Chrysoberyll, werden in Gegenwart einer Fluorverbindung, z. B. von Fluorcalcium, und zweckmässig auch einer Halogenverbindung der Alkalien oder Erdalkalien durch den elektrischen Strom auf Weissglut erhitzt, wobei an der Kathode metallisches Beryllium abgeschieden wird.

Elektrische Sammlerbatterie. — P. J. R. Dujardin in Paris. — D. R. P. 101359.

Die Elektroden bestehen aus wagerecht über einander angeordneten Lagen von zusammengedrehten

feinen Metalldrähten oder fein durchlochten dünnen Metallstreifen. Die Metalldrähte bezw. Metallstreifen sind amalgamiert. Durch die Capillarwirkung derselben wird das beim Arbeiten des Sammlers frei werdende Quecksilber auf ihnen festgehalten und so am Herabfallen oder Wandern gehindert. Gleichzeitig wird durch diese Anordnung eine gleichmässige Verteilung des Quecksilbers über die ganze Elektrode hin und somit eine gleichmässige Amalgamirung der Elektrode gewährleistet.

Verfahren zur Herstellung von Batteriegefässen. — Charles Hamilton Cole in New-York. — D. R. P. 101 174.

Das Gefäss, welches für umwendbare und dadurch in Thätigkeit zu setzende Primärbatterien dient, weist nur eine zur Einführung der Zinkelektrode und des Elektrolyten dienende Abdichtungsöffnung auf. Es wird in der Weise hergestellt, dass die rohrförmige Kohlenelektrode, welche aussen gerillt sein kann, in das aus Gummi herzustellende Batteriegefäss eingeformt wird. Die Vulkanisierung des Gummis erfolgt nach Fertigstellung des Batteriegefässes.

Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Max Haas und Felix Oettel in Aue i. S. — D. R. P. 101 296.

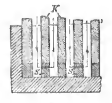


Fig. 55.

Der Gegenstand der Erfindung bezieht sich auf diejenigen elektrolytischen Apparate, bei denen der Elektrolyt im Schlangenweg, d. h. bald über und bald unter den senkrecht angeordneten Elektrodenplatten (eventuell doppelpoligen) hinweg durch den elektrolytischen Behälter hindurchfliesst, und besteht darin, dass zwischen den einzelnen Elektrodenplatten am Boden des Behälters durch unter jeder Elektrodenplatte angeordnete Scheidewände aus isolierendem Materiale ein dem elektrischen und Flüssigkeits-Strom entrückter Raum zur Schlammaufnahme gebildet ist, wodurch die Entstehung von Kurzschlüssen durch den Schlamm verhindert wird. Beispielsweise ruhen die Elektrodenplatten *K* auf abwechselnd mit Oeffnungen und nicht mit solchen versehenen Querstegen *S* aus isolierendem Materiale.

Eine Ausführungsform des durch Patent No. 95 185 geschützten Verfahrens zur Herstellung der technisch wichtigen organischen Stoffe der Tangarten. — Axel Krefting in Christiania. — D. R. P. 101 484.

Die nach Patent No. 95 185 hergestellte Lösung des Tangs in Alkalien oder Alkalicarbonaten wird der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Hierdurch werden die organischen Stoffe niedergeschlagen, welcher Weg der Abscheidung durch Säuren nach dem Hauptpatent vorzuziehen ist. Setzt man der Lösung vor der Elektrolyse noch Kochsalz hinzu, so erzielt man gleichzeitig eine Entfärbung der organischen Substanzen durch die Bleichkraft des abgespalteten Chlors.

Eine Ausführungsform des durch Patent No. 95 185 geschützten Verfahrens zur Herstellung der technisch wichtigen organischen Stoffe der Tangarten. — Axel Krefting in Christiania. — D. R. P. 101 503.

Bei Ausführung des durch Patent No. 95 185 geschützten Verfahrens hat es sich gezeigt, dass die Vorbehandlung des Tangs mit Säuren verschiedene Uebelstände aufweist. Es empfiehlt sich daher, ihn sogleich in eine verdünnte kalte Lösung von Alkali oder Alkalicarbonat zu bringen. Die Lösung wird beschleunigt, wenn der Tang vorher gründlich mit Wasser ausgewaschen wird. Letzterem setzt man zweckmässig ein Kalksalz und ein Antisepticum zu. Es wird dadurch die vorzeitige Lösung organischer Stoffe sowie deren Gährung vermieden.

ALLGEMEINES.

Kollektor-Pasta. Fast so alt, wie die Dynamomaschine ist das Bestreben den empfindlichsten Teil derselben, namentlich bei Gleichstrom-Dynamos und Motoren, den Kollektor, durch verschiedene Bürstenkonstruktionen und geeignete Schmiermittel vor allzustarker Abnützung möglichst zu bewahren. Als unstreitig bestes Schmiermittel hat sich stets Graphit bewährt, da derselbe bei einem dünnen Ueberzug auf dem Kollektor eine nur sehr geringe Widerstandserhöhung zwischen diesem und den Stromabnehmerbürsten bewirkt.

Dieser, sehr minimale Widerstand kann in Bezug auf die Betriebsspannung der Dynamo oder des Elektromotors vollständig vernachlässigt werden, während er bei der sehr geringen Spannungsdifferenz zweier benachbarter Kollektorlamellen den beim Uebergang der Bürsten von einem Segment zum andern auftretenden Kurzschlussstrom bedeutend reduziert, mithin nicht nur in mechanischer Beziehung als Schmiermittel den Verschluss des Stromabgebers sehr herabsetzt, sondern auch letzteren in Folge der geringeren Funkenbildung vor allzugrosser Abnützung bewahrt.

Die Anwendung des Graphites als Schmiermittel für Kollektoren geschah seither meistens in Salbenform und zwar bereitet aus konsistentem Fett und Graphit. Wenn auch heute noch die Ansichten über den Wert der Kollektorschmierung auseinandergehen, und zwar hat dies hauptsächlich seinen Grund darin, dass nicht eine Dynamo unter denselben Betriebs-Verhältnissen arbeitet, wie die andere, und auch ferner die Ursachen der Funkenbildung und der raschen Abnützung des Kollektors von sehr mannigfachen Umständen abhängen, so ist man doch in dem einen Punkte einig, dass das Auftragen grösserer Fettmengen auf den Kollektor die Vorteile des darin enthaltenen Graphites

illusorisch macht. Vermeidet man doch im übrigen stets, das Fett oder Schmieröl auf den Kollektor gelangt.

Das unter dem Namen „Kollektor-Peste" von Herrn F. W. Freund in Ober-Ingelheim in den Handel gebrachte Schmiermittel für Stromebgeber von Dynemomaschinen und Elektromotoren enthält ausser einer besonders geeigneten Qualität Graphit als Bindemittel ein Theerpräperat, wodurch sich dasselbe, wie mehrfeche Versuche und Erfahrungen lehren, zu erwähntem Zwecke sehr vorteilhaft erweist und infolgedessen guten Absats findet, zumal der Preis dieser Pesta gegenüber enderen ähnlichen Präperaten ein niedriger zu nennen ist.

Ein neuer elektrischer Kondensator wurde von dem englischen Elektriker Bredley konstruiert. Derselbe hat in dem Blei-Stearat (stearinsaures Blei) eine Substanz entdeckt, die eine sehr hohe spezifische Induktionskepazität besitzt. Wenn die Substans vom Wasser und von verschiedenen Unreinigkeiten befreit ist, beträgt die spezifische Induktionskepazität 74, des ist also 15 mal mehr als die des Glimmers und etwa 9 mal mehr als die des paraffinierten Papiers. Die Entdeckung dieser Eigenschaft der benannten Substanz bedeutet einen grossen Fortschritt in der Herstellung von elektrischen Kondensetoren und damit auch für die Wechselstromtechnik und swar namentlich in den Fällen, wo die Anwendung von Kondensatoren zur Spaltung eines einphasigen Wechselstromes in zwei in der Phese um 90° verschobene Wechselströme wünschenswert ist. Bekanntlich sind die Grössenverhältnisse und Kosten der zu diesem Zweck erforderlichen Kondensatoren, bei denen das Dielektrikum meist aus paraffiniertem Papier besteht, ganz bedeutende. — Um das Blei-Stearat in einer möglichst dünnen Schicht als Dielektrikum zwischen den beiden Belegungen verwenden zu können, empfiehlt Bradley die Substanz auf einen sogenannten Gaz- oder einem enderen grossmaschigen Stoff mit einer Holzrolle gleichmässig zu verteilen und so zwischen die beiden Belegungen zu bringen. Der so gebildete Kondensator wird einer entsprechenden Temperatur ausgesetzt, wobei das Stearat schmilzt und sich dabei innig an die Belegungen anlegt, sodass ein Kurzschluss zwischen den Belegungen nicht zu befürchten ist. Man erhält auf diese Weise Kondensatoren, die einer sehr hohen Spannung widerstehen.

Ewald Jürgen v. Kleist, dem Erfinder der »Leidener Flasche«, beabsichtigt man zu Kammin in Pommern ein Denkmal zu setzen. Kleist wurde als der zweite Sohn des Landrates des Belgarder Kreises auf dem Rittersitz Vietzow bei Belgard in Pommern am 10. Juni 1700 geboren, besuchte das Gymnasium zu Neustettin und studierte von 1718 auf den Hochschulen zu Danzig und Leiden die Rechte. In die Heimat zurückgekehrt, verzichtete einer seiner Vettern, der Oberst-Lieutenant Andreas Joachim v. Kleist, später Oberst des Regiments Jung-Kleist, zu seinen Gunsten auf die Dekanats-Präbende beim Kamminer Domkapitel, welche ihm für seine Verdienste im Kriege verliehen worden war. 1722 siedelte also der so leichten Kaufes an die Einkünfte eines Domkapitel-Mitgliedes gelangte junge Mann nach Kammin über und lebte hier 25 Jahre, bis 1747 sich mit juristischen und physikalischen Studien beschäftigend. Hierbei machte er im Oktober 1745 die Erfindung der elektrischen Verstärkungsflasche, indem er einen eisernen Nagel in ein Medizinglas steckte und die Funkenwirkung beobachtete, welche er durch Elektrisierung erzielte.

Verwendung von Aluminiumdraht zu Telegraphen- und Fernsprechleitungen. Die Pittsburgh Reduction Company in Pittsburgh, welche bekanntlich in ihren Werken zu New-Kensington und Niagara-Falls reines Aluminium herstellt, hat den Auftrag zur Lieferung von Aluminiumdraht für eine neu auf den Philippinen zu errichtende Telegraphen- und Telephonlinie erhalten. Diese Linie wird von der Stadt Manila gehend und dieselbe mit Cavite verbinden. Es handelt sich um einen Auftrag von ca. 40 km Draht mit einem Durchmesser von 3,2 mm Durchmesser.

Der Einfluss der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs. Dass der Pflanzenwuchs durch den Einfluss künstlich erzeugter elektrischer Ströme günstig beeinflusst werden kann, scheint jetzt thatsächlich nachgewiesen zu sein. Die Versuche, die der Professor S. Lemstrom im Jahre 1897 sowie im Laufe des letzten Sommers angestellt hat, sind bezüglich der erzielten Erträgnisse von bemerkenswerten Resultaten gewesen. Der Gewinn an Samen zeigte eine Steigerung von 40 %, während für Wurzelfrüchte, je nach der Gattung der Pflanzen und der Beschaffenheit des Bodens, ein Gewinn von 25 bis 75 % festgestellt wurde. Die Erdbeer- und Himbeerernte wies durchweg eine Erhöhung von 75 % auf, während die Zeit des Reifens um ein Drittel verkürzt wurde.

Aus den angestellten Versuchen ergab sich allerdings auch die Thatsache, dass an heissen Tagen und in Abwesenheit hinreichender Bewässerung eine Schädigung der Pflanzen durch elektrische Ströme verursacht werden kann.

Professor Lemstrom hat bis jetzt noch nicht festzustellen vermocht, welches die eigentliche Ursache ist, die der Förderung des Pflanzenwuchses durch Elektrizität zu Grunde liegt. Er vermutet, dass entweder durch Elektrisieren der Luft Ozon erzeugt wird, welches dem Atmungsprozess der Blätter förderlich ist, oder aber, dass die Säfte der Pflanzen in den feinen Kapillargefässen rascher zum Aufsteigen gelangen.

Bei den diesjährigen Experimenten des Genannten auf seinem Landgute in Finnland wurde der elektrische Strom vom 17. Juni bis zum 30. Juli täglich während vier Stunden des Vormittags und während ebensovieler des Nachmittags in Thätigkeit gesetzt, und als Durchschnittsresultat der Ernte ergab sich ein Gewinn von 40 %.

Anleitung zur Rettung eines vom elektrischen Strom Betäubten. (Mitgeteilt vom Schweizerischen Elektrotechnischen Verein.)

1. Sende vor allem zum Arzt, entferne alle Unberufenen.

2. Bringe den Verunglückten aus dem Bereiche der stromführenden Leitung.

Dies ist aber für den Rettenden gefährlich; zur Beseitigung der Gefahr beim Retten verfahre wie folgt:

a) Suche die Leitung vom Opfer zu entfernen mit Hilfe isolierender Gegenstände, trockenem Holz, Porzellan, Glas etc., oder wenn dies nicht möglich,

b) Isoliere dich selbst vom Boden durch ähnlich isolierende Gegenstände, ziehe Gummi-Handschuhe an und umwickle die Hände mehrfach mit trockenem Kleidungsstück, Decke etc. (möglichst dick, mindestens 10 mm), fasse den Verunglückten an den Kleidern und suche ihn von der Leitung abzuziehen oder;

c) Schliesse die Leitung kurz, entweder mit einem gut mit der Erde verbundenen Draht (wenn möglich im Wasser), der nicht mit blosser Hand berührt werden soll, oder dann mit einem frei gewordenen Draht oder einer Kette; oder

d) Durchschneide die Leitung (nur von Fachleuten auszuführen), dabei isoliere dich von der Erde oder verwende ein Werkzeug, Axt oder dergleichen mit isolierendem Griff. Wenn immer möglich, wende beide Vorsichtsmassregeln an, oder

e) Stelle die Maschinen ab.

3. Suche die Wirkung des Abstürzens zu schwächen, falls der Verunglückte an den Drähten hängt, durch das Bereitmachen auf das Herunterfallen des Opfers unter Anwendung obiger Vorschriften.

4. Stelle eine Wache an dem Unfallsort auf, oder entferne die Drähte.

5. Ist der Verunglückte von der Leitung befreit, so beginne sofort mit den Wiederbelebungs-Versuchen, wozu der Verunglückte, wenn möglich, in ein gut gelüftetes Zimmer verbracht wird, in welchem nur 2—3 Personen zur Hülfeleistung verbleiben sollen.

Vor allem andern ist die Atmung wieder herzustellen, wobei es hauptsächlich darauf ankommt, eine gute Zirkulation zwischen der äusseren Luft und den inneren Organen herzustellen.

Zu diesem Zwecke verfahre wie folgt:

a) Lege den Betäubten auf den Rücken mit unter die Schulter geschobenem Polster (zusammengerollten Rock oder dergleichen).

b) Löse alle einschnürenden Kleidungsstücke (Kragen, Halstuch, Gürtel, Knöpfe und dergleichen).

c) Oeffne den Mund des Opfers, eventuell gewaltsam, durch einen behutsam zwischen die Zähne zu klemmenden Gegenstand (Stück Holz, Messerheft oder dergleichen).

d) Erfasse die Zunge in der Mitte der Mundhöhle mit einem Taschentuch, ziehe sie langsam aber kräftig heraus und binde sie auf dem Kinn fest mittelst eines Taschentuches, Hosenträgers oder dergl.

e) Versuche freiwillige Atembewegung, hervorgerufen durch Kitzeln von Nase und Schlund mit Feder, Strohhalm, Gras oder dergl., durch Vorhalten von Salmiak oder durch Bespritzen von Gesicht und Rumpf mit kaltem Wasser in Verbindung mit tüchtigem Abreiben und Abklatschen dieser Teile mit nassem Tuch.

f) Beginne die künstliche Atmung, wenn nicht in ganz kurzer Zeit freiwillige Atmungsbewegungen eintreten.

Dies geschieht wie folgt:

Kniee hinter dem Kopf des Verunglückten nieder, das Gesicht demselben zugewandt, ergreife dessen Arme oberhalb der Ellenbogen, presse dieselben stark auf den Brustkorb (Pos. 1), hebe dieselben langsam, im Kreisbogen auseinander ziehend, über den Kopf hinaus (Pos. 2) und kehre nach 2—3 Sekunden Pause wieder in Pos. 1 zurück. Zähle dabei laut zur Erzielung der notwendigen Gleichmässigkeit.

Mache diese künstliche Ein- und Ausatmung in regelmässigem Tempo 16—20 Mal in der Minute und setze dieselbe in Ermangelung eines vorherigen Erfolges 1—1½ Stunden fort.

Beginnt der Verunglückte wieder zu atmen, was sich durch kurzes Einatmen oder Veränderung der Gesichtsfarbe kondgiebt, so vermeide jede künstliche Atmungsbewegung und beginne mit derselben erst wieder, wenn die natürliche Atmung aufgehört hat.

Ist die Atmung wieder im Gange, so suche die Blutzirkulation zu befördern, unter Anwendung derselben Mittel, wie sie bei der freiwilligen Atmung namhaft gemacht worden sind, oder erschüttere durch schnelle kräftige Schläge die Herzgegend.

Erholt sich der Verunglückte wieder etwas, so bereite demselben, ohne ihn aufzuheben, ein geeignetes Lager, decke ihn mit Decken zu und flösse ihm esslöffelweise warmen Thee, Kaffee, Grog, Wein oder Hoffmannstropfen (15—20 Tropfen in einem Löffel Wasser) ein, sobald er wieder zu schlucken vermag.

6. Weitere Hülfeleistung überlasse dem Arzt.

Neues Verfahren zum Galvanisieren von Drähten. Bekanntlich ist es gegenwärtig notwendig, die Drahtspulen abzuwickeln, wenn man Drähte galvanisieren will. Nach einem neuen, in Amerika versuchten Verfahren kann der Draht mit dem galvanisierenden Ueberzug versehen werden, ohne dass das Abspulen erforderlich ist. Nach diesem Verfahren werden die Drahtspulen zuerst mittels Säuren gereinigt. Die ganze Spule wird dann in ein Bad von geschmolzenem Zink getaucht und hierauf in den Behälter einer Zentrifugalmaschine eingelegt. Der Ueberschuss von Zink wird, wenn die Maschine in Bewegung ist, sofort abgeworfen. Die Spule wird dann herausgenommen und auf einem Pflock einer mässigen Hitze ausgesetzt, um ein Zusammenbacken der Drahtanlagen zu verhindern. Der nach dem neuartigen Verfahren behandelte Draht soll dauerhafter sein und seinem Zwecke besser entsprechen, als der nach dem alten Verfahren behandelte.

Geschichtliches über Elektrotherapie. W. Weiler (Elektrot. Rdsch.) Dass man schon ums Jahr 1830 Versuche angestellt hat, mit elektrischem Gleichstrom oder wie man damals sagte, mit Voltascher Elektrizität Heilstoffe in den menschlichen Körper einzuführen, geht aus folgendem hervor. M. Becquerel schreibt in seiner »Populären Naturlehre mit besonderer Rücksicht auf die Chemie und verwandten Wissenschaften, erschienen 1845«, im 3. Teil, im 9. Buch und 11. Kapitel dieses Buches mit der Ueberschrift: »Von der Anwendung der Elektrizität in der Heilkunde«:

»Man kann auch vermittelst der Elektrizität (dass von Gleichstrom die Rede ist ergiebt sich aus dem Vorhergehenden und Nachfolgenden) in das Innere des Körpers ein chemisches Agens schaffen, das die oder die Wirkung auf ein krankes Organ hervorzubringen imstande ist. Als Beispiele führen wir folgende Beispiele an, welche Dr. Parlaprat erhielt. Nachdem er soviel als möglich die Arme einer Frau getrocknet hatte, so legte er auf den einen derselben eine kleine Kompresse, die er mit einer Lösung von Jodkalium getränkt hatte und die er mit einer Platinplatte bedeckte, welche mit dem negativen Pole einer aus 30 Elementen bestehenden Säule in Verbindung stand; auf den andern Arm legte er eine feuchte Kompresse mit Stärkemehl und bedeckte sie gleichfalls mit einer mit dem positiven Pol kommunizierenden Platinplatte. Wenige Augenblicke darauf nahm das Stärkemehl eine blaue Farbe an, ein Beweis, dass das Jod von einem Pol zum andern durch den Körper fortgeschafft worden war. Als er die Epidermis weggeschafft hatte, war die Wirkung noch auffallender. Faber Palaprat hat gleichfalls in das Innere der Muskeln Jod und andere chemische Agentien mit Hülfe von Platinnadeln, welche in dieselben gesteckt worden waren, hineingeschafft. Begreiflich kann diese Verfahrungsweise bisweilen glückliche Resultate haben.«

Die diesem Passus vorangehende Stelle lautet:

»Die Elektrizität, welche als chemische Kraft wirkt, ist noch nicht häufig angewendet worden und doch darf man glauben, dass ihre Wirkung in gewissen Umständen äusserst kräftig ist. Man hat bemerkt, dass sich im allgemeinen in den Teilen, auf welche die Elektroden aufgelegt werden, eine Entzündung bildet, auf welche bisweilen Eiterung folgte. Auf der positiven Seite setzen sich die Säuren, auf den negativen die Alkalien ab, welche auf die organischen Materien mit umso grösserer Energie wirken, je korrosiver die hingeschafften Elemente sind; demungeachtet kann man die hervorgebrachten Reaktionen mit Nutzen anwenden, um die Natur der Wunden zu verändern, wie man dies auch durch Anwendung des Aetzens thut.«

Becquerel endigt sein Werk mit den Worten:

»Wir haben durchaus nicht die Absicht von den mehr oder weniger unfruchtbaren Versuchen zu sprechen, welche bei der Behandlung der Kranken durch Elektrizität angestellt wurden, weil es vielleicht keine Krank-

heiten gieht, wo man sie nicht, und fast immer ohne Beurtheilung anwandte, d. h. ohne die Eigenschaften der Elektrizität entweder als physische oder chemische Kraft gründlich studiert zu haben. Wir mussten uns an die allgemeinen Erscheinungen halten, um die Praktiker instand zu setzen, ein Agens nützlich anzuwenden, das vorzüglich in Nervenkrankheiten gute Dienste leisten kann, während sie aber ja nicht aus dem Auge verlieren dürfen, dass man bei Ueberzeugung die stetigen, bei Atonie hingegen die unterbrochenen Ströme anwenden müsse.

Herr Prof. Gaertner (Wien) schreibt ferner der Frankfurter Zeitung. Munk, Gaertner, Edinson und Kronfeld haben mit Gleichstrom gearbeitet. Die elektrische Einbringung von Quecksilber und Eisen ist schon von Gaertner und Ehrmann mit Erfolg ausgeführt worden. Das Verfahren wird bereits in ca. 50 Kliniken angewandt. — Adam Kiewicz hat ebenfalls Arzneimittel auf elektrischem Wege in den menschlichen Körper einzuführen versucht. — Dr. Th. Clemenc (Frankfurt) hat in einem schon 1870 erschienenen Buche die elektrische Einführung mannigfaltiger Arzneimittel in den menschlichen Körper beschrieben.

Die technischen Hochschulen des deutschen Reiches zählen nach der neuesten auf amtlichem Material beruhenden Zusammenstellung 12113 Besucher, d. h. etwa 900 mehr, als im Wintersemester 1897/98. Diese Zahlen sprechen deutlich für den grossen Andrang zu den technischen Fächern, der im Schiffbau und im Maschinenwesen besonders stark zu erkennen ist. Berlin steht im Maschinenbau mit 1363 Studierenden und 312 Hospitanten (zus. 1675) an der Spitze, ebenso in der Architektur mit 630 Studierenden und Hospitanten und im Bau-Ingenieurwesen (mit zus. 481). In der Elektrotechnik nimmt, wie seit langen Jahren, Darmstadt die erste Stelle ein (572), in der Mathematik und den allgemeinen Wissenschaften München (mit 467), in der Chemie Hannover (mit zusammen 284 Hörern und Hospitanten). Zählt man die immatrikulierten Studierenden allein, so steht auch dort Berlin obenan mit 243 Studierenden (gegen 209 in Hannover). Nimmt man die Besuchsziffer im ganzen, so folgen die sämtlichen Anstalten einander in nachstehender Reihe: Berlin (3428), München (2124), Darmstadt (1431), Hannover (1197), Karlsruhe (1098), Dresden (1011), Stuttgart (938), Aachen (481), Braunschweig (405). Eine Abnahme gegen das Vorjahr ist bei keiner einzigen Hochschule zu verzeichnen.

Eine neue Verwendungsart des Aluminiums. Aus New-York wird dem »Frkftr. Herold« geschrieben: Während die Herstellung von Aluminium im grossen ausserordentliche Fortschritte gemacht hat, steht der technischen Verwendung des Metalls bekanntlich der Umstand entgegen, dass es bis heute, trotz zahlreicher Versuche, nicht gelungen ist, ein billiges Verfahren zur Verlötung zu finden. Um so beachtenswerter sind daher die Versuche, die gegenwärtig in Amerika gemacht werden, das Aluminium auf andere Weise zu verwerten. Die Pittsburg Reduktion Company hat kürzlich in ihren bekannten Anlagen an den Niagarafällen Aluminiumleitungen eingeführt, und die günstigen Erfahrungen, die sie mit dieser Neuerung gemacht hat, haben nunmehr auch die Anlage einer 45 Meilen langen Starkstromleitung von den Snoqualmiefällen im Staate Washington nach Tacoma zu Kraftzwecken veranlasst. Wenn auch der Querschnitt dieser Leitungen infolge des höheren Leitungswiderstandes des Aluminiums beträchtlich grösser sein muss, so sind doch die aus der bedeutenden Ersparnis an Gewicht entspringenden Vorteile sehr wesentlich, und es ist leicht möglich, dass der Aluminium-Industrie hierdurch ein sehr weites Feld erschlossen wird. (S. a. den Aufsatz in dieser Nummer S. 74.)

Gummisubstitute und die Elektrotechnik. Ueber die Ersatzstoffe für Kautschuk vom Standpunkt der Elektrotechnik aus, schreibt M. L. Terry des längeren in »The Electrician«, indem er von der Thatsache ausgeht, dass sich mehr und mehr Erfinder bemühen, die Kautschukindustrie vom natürlichen Rohstoff unabhängig zu machen. »Gegen frühere Jahre«, so führt der Autor aus, »hat sich die Beziehung des Kabel- zum Gummiwaren-Fabrikanten sehr verändert. Während früher grössere Kabelfabriken ihre Kautschukhänder, -Platten u. s. w. bei Gummifirmen herstellen liessen, haben sie neuerdings mehr und mehr selbst entsprechende Einrichtungen getroffen und stellen nicht nur ihre elektrotechnischen Kautschuk- und Guttaperchaartikel her, sondern konkurrieren auch in technischen Fabrikaten mit den eigentlichen Gummiwarenfabriken. Es ist deshalb anzunehmen, dass die meisten Kabelfabriken mit den diversen im Gebrauch befindlichen Kautschuksubstituten genügend vertraut sind. Ob sie dieselben für elektrotechnische Zwecke verwenden, ist eine andere Frage, die hier nicht erledigt werden soll. Die nachfolgenden Ausführungen sollen mehr für diejenigen Elektrotechniker oder Händler usw. bestimmt sein, die mit den Produkten der Kabel- bezw. Gummifabriken zu thun haben.« Ohne auf alle die natürlichen und künstlichen Stoffe einzugehen, die zuweilen als Kautschuksubstitute angeboten werden, bezieht sich der Autor lediglich auf diejenigen Materialien, die jetzt allgemeiner in Anwendung sind. Er verzichtet auf die Untersuchung, ob dieselben auch bereits zu elektrotechnischen Artikeln verwendet werden, aber im Lichte der neuesten Fortschritte der Kautschuk-Industrie, wo man Gegenstände aus Mischungen herstellen kann, zu denen früher reiner Paragummi genommen wurde, hält er es für möglich, dass dieser Gebrauch nur eine Frage der Zeit ist. Die Verringerung der Kosten ist der erste Zweck für den Zusatz von Substituten und es bedarf wenig Berechnung, dass schon sehr geringe Teile der fremden Stoffe hier eine ganz wesentliche Einwirkung haben können, wenn man bedenkt, dass roher Kautschuk gereinigt ca. 9 M. kostet, das Substitut aber höchstens den zehnten Teil. Die eigentümliche Neigung der Käufer von Gummiwaren, stets niedrigere Preise für ihre Artikel zahlen zu wollen, übt hier im Verein mit dem stets teurer werdenden Rohstoff ihre Wirkungen, indem der Fabrikant Mittel suchen muss, den Gebrauch des letzteren einzuschränken. In vielen Warenklassen hat diese Sucht, die Preise zu drücken, seit Jahren grassiert und die Qualität der Produkte hat sich natürlich dem anpassen müssen. Trotzdem betrachtet sich der Konsument aber immer noch als eine Art Märtyrer und klagt, dass Gummiwaren das nicht mehr sind, was sie früher waren. Eine leitende Gummi-Firma gab kürzlich folgende lakonische Antwort auf derartige Klagen: »Vergleichen Sie bitte die Preise, die Sie vor 15 Jahren zahlten, mit denen, die Ihnen heute noch zu hoch sind.« — Es wird zuweilen gesagt, dass die Verwendung von Substituten an vielen Stellen geradezu nötig ist, da der absolute Gebrauch des reinen Rohmaterials eine Verschwendung sein würde. Dies ist jedenfalls richtig, man beachte aber, dass es immer und lediglich nur der Kostenpunkt ist, der dies veranlasst, denn in keinem Falle kann ein besserer oder dauerhafterer Artikel aus einer Mischung, als aus reinem Kautschuk hergestellt werden.

Die Gummi-Ersatzstoffe, die gegenwärtig im Gebrauch sind, gehören in der Hauptsache zur Klasse der oxydierten Oele und lassen sich davon drei Arten unterscheiden. 1. Diejenigen, die durch Einwirkung von Sauerstoff, bezw. Luft auf Leinöl gewonnen

werden, 2. die aus Rüböl und Chlorschwefel hergestellten und 3. die Produkte des Kochens von Rüböl mit Schwefelzusatz bei hohen Temperaturen. — Die erste Klasse hiervon hat nur wenig Bedeutung für die Kautschuk-Industrie, da dieselbe meist nur zur Linoleum-, Kamptulikon- usw. Industrie in Beziehung steht. Die zweite Art der Oelsubstitute ist sowohl wissenschaftlich wie praktisch von besonderem Interesse. Die Wirkung des Chlorschwefels auf Oel wurde schon vor 50 Jahren entdeckt, aber erst seit der beständigen Preissteigerung des Parakautschoks, die mit 1884 einsetzte, wurde das Produkt des Verfahrens allgemeiner in Gebrauch genommen. Der Stoff bildet eine zähe, gallertähnliche Masse, die sich zu Pulver verreiben und so leicht und gleichmässig in den Kautschuk einmischen lässt. Eine Eigentümlichkeit dieses Substitutes besteht darin, dass dasselbe in Mischung mit Kautschuk ziemlich löslich in Naphta ist, während es sich sonst in demselben gänzlich unlöslich verhält. Dasselbe wird ziemlich viel zu Gummierungszwecken, Herstellung wasserdichter Stoffe usw. verwendet. Eigene Elastizität besitzt das Chlorschwefelsubstitut nicht, weshalb es nur da zu gebrauchen ist, wo dieselbe keine wesentliche Rolle spielt. Die genaue chemische Beschaffenheit des Stoffes ist erst neuerdings etwas aufgeklärt worden. Jeder, der den unangenehm riechenden Chlorschwefel kennt, wird wissen, dass die Herstellung eines Ersatzstoffes für Kautschuk mit demselben durchaus nicht zu den angenehmsten Beschäftigungen gehört. Es müssen dabei die Arbeiter vor den giftigen Dämpfen geschützt werden, wie ebenso die Verpestung der Luft in der Umgegend viel Schwierigkeiten bereitet. Dabei ist der Preis dieser Stoffe gegenwärtig nicht auf hohe Gewinne berechnet, was der Konkurrenz und der Selbstherstellung vieler Gummiwarenfabriken zuzuschreiben ist. — Das Substitut, welches durch Einkochen von Rüböl mit Schwefelzusatz bis zu fester Konsistenz erhalten wird, ist von dunkelbrauner Farbe und penetrantem Geruch, obgleich sein Verhalten gegen Lösungsstoffe und in Mischung mit Kautschuk dem Chlorschwefelprodukt sehr ähnelt. Dasselbe wird meist in Frankreich hergestellt und kostet etwa die Hälfte wie letzteres. Die Nachteile des Geruchs und der Farbe sind in den letzten Jahren sehr beseitigt worden, doch hat sich damit zugleich der Preis entsprechend erhöht. Sein Gebrauch hat sich aber deshalb oder trotzdem mehr und mehr ausgedehnt, besonders da es nie säurehaltig ist, was beim Chlorschwefelprodukt zuweilen vorkommt. Ausserdem neigt dieses Substitut weniger zu jener Zersetzung des letzteren, die in Bildung einer weichen, öligen Substanz besteht.

Im Kabelgummi muss jede Spur von Säure, sei es im Schwefel oder in einem anderen Stoffe, streng vermieden werden, da mit derselben die Isolationsfähigkeit verloren geht. Sollten deshalb irgendwie Substitute für elektrotechnische Artikel verwendet werden, so ist stets darauf zu halten, dass es nur solche Körper sind, denen Säure völlig fremd ist. Wohl wissen wir, dass die Kupferdrähte der Kabel zur Sicherheit verzinnt werden, aber die zahlreichen Fälle, wo der Schwefel das Kupfer trotzdem angegriffen hatte, zeigen, dass die Schutzwirkung des Zinns keine absolut zuverlässige ist. Auf die isolierenden Eigenschaften der Kautschukersatzstoffe wollen wir hier nicht eingehen, aber kein Elektrotechniker sollte Gummiartikel kaufen, die Substitute enthalten, ehe er sich davon nicht durch Thatsachen überzeugt hat.

Es bleibt nun noch zu fragen: Wie kann sich der Elektrizitätsingenieur gegen Täuschungsversuche des Gummiwarenfabrikanten schützen? — »In erster Linie«, sagt Terry, »dass er einen Preis für seine Artikel anlegt, für den er erwarten kann, reines Material zu erhalten, dadurch schützt er sich vor allen Unannehmlichkeiten. Kann er selbst über die Qualität nicht ohne weiteres urteilen, so überzeuge er sich durch eigene Versuche von der Güte der Artikel oder erkundige sich bei einem kompetenten Fachmann.« Die Prüfung der Waren bei einem Chemiker empfiehlt der Autor nur, wenn ein Spezialist für Kautschuk zur Hand ist, da zur chemischen Untersuchung von Kautschukartikeln so eigenartige Spezialkenntnisse und einschlägiges, praktisches Wissen gehören, dass nur dann ein brauchbares oder richtiges Resultat geliefert werden wird.

Im Anschluss an diese Ausführungen schreibt der »Electrician« folgendes: Die Angabe, dass sich der Konsument bei Zahlung guter Preise auf Lieferung guter Ware absolut verlassen kann, klingt nicht überzeugend. Die neueren Gummisubstitute sind Gegenstand teurer Patente, die einen hohen Nutzen abwerfen sollen, so dass, obgleich die Materialien an sich sehr billig sind, der fabrizierte Artikel doch sehr hoch im Preise stehen kann. Andererseits wird für die meisten elektrischen Zwecke eine vulkanisierbare Kautschukmischung genommen, die niemals aus reinem Gummi bestehen kann, sondern stets einen erheblichen Teil anderer Ingredienzen enthalten muss. Es ist natürlich, dass mit Zunahme der letzteren bei gleich hohen Preisen der Nutzen des Fabrikanten beträchtlich wächst. Der weitere Rat, die Gegenstände chemisch prüfen zu lassen, ist ebenfalls wenig brauchbar. Eine Analyse macht stets erhebliche Kosten und verteuert dadurch die Waren, ganz abgesehen davon, dass die Vielfältigkeit der Kautschukmischungen zuweilen unübersteigbare Hindernisse entgegenstellt. Terry verkennt augenscheinlich die Stellung, welche der Käufer von Gummikabeln usw. einzunehmen hat. Für diesen kann es ganz gleichgiltig sein, aus welchen Stoffen und in welcher Zusammensetzung die Isolierung hergestellt ist, für ihn kommt es einzig und allein auf die Eigenschaft derselben an. Er weiss, dass eine richtig bereitete Mischung aus Kautschuk, Schwefel, Glätte und Kreide besser dient als reiner Kautschuk und dabei doch billiger ist. Was dem Elektrotechniker nötig ist, ist eine Prüfung seiner Bedarfsartikel auf Dauerhaftigkeit, ein Verfahren, durch welches er die zerstörenden Eigenschaften, denen der Kautschuk unterliegt, so zusammenfassen und verstärken kann, dass eine Behandlung von wenigen Stunden genügt, um die Artikel auf ihre Widerstandsfähigkeit schätzen zu können.«

Der letztere Wunsch ist allerdings schon von vielen Seiten des Gummiwarenkonsums, bis jetzt leider vergeblich, geäussert worden. Wenn wir den Elektrotechnikern, bezw. den Händlern in elektrotechnischen Artikeln einen Rat geben sollen, dann ist es einzig der, die Preise nicht zu drücken. Für gutes Geld wird noch allezeit gute Ware geliefert werden, das wissen die am besten, die diesen Grundsatz beherzigen. Die Konkurrenz wird allein schon dafür sorgen, dass die Preise sich den Fortschritten und Verbesserungen der Herstellung anschliessen, soweit dies bei Lieferung guter Ware möglich ist. Lediglich zur Erzielung hoher Gewinne die Preise künstlich hoch zu halten und die Qualität herabzudrücken, ist heute keinem Fabrikanten, und sei er noch so mächtig, mehr möglich. Aber ohne Nutzen will und kann selbstredend ebenfalls niemand arbeiten und das sollten alle Händler und Konsumenten bedenken, wenn sie billiger und immer billiger kaufen möchten. Das geht eine kurze Zeit lang ohne Schaden, aber dann muss eben mit der Ware gespart werden und damit ist die Grenze der zuverlässigen Solidität einer Branche durchbrochen. Dies zu verhindern kann der Handel sehr viel thun, darum wehre man sich gegen alle unangebrachte Preisdrückerei im Verein mit den Fabrikanten. (Gummizeitung.)

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Jahr, E. Die Urkraft der Welt. Gravitation, Licht, Wärme, Magnetismus, Elektrizität, chemische Kraft etc. sind sekundäre Erscheinungen der Urkraft der Welt. Mit 7 Abbildungen im Text. Berlin 1899. Verlag von Otto Enslin. Preis M. 2,—.

Ob rein naturphilosophische Spekulationen der wahren Erkenntnis zum Segen gereicht haben, oder nicht, darüber werden die Ansichten wohl immer geteilt sein. Während nicht abzuleugnen ist, dass Kant mit seiner von Laplace so glänsend bestätigten Theorie der Weltentstehung ein Gebäude geschaffen hat, das festgefügt und unantastbar dasteht, hat andrerseits Albrecht von Haller als ultima ratio des Naturphilosophen den schönen Satz aussprechen zu müssen geglaubt: „Ins Innere der Natur dringt kein erschaffener Geist." Ueber die dii minorum gentium, deren Unverstand nur von ihrer Einbildung übertroffen wurde, wie Hegel und seine Nachbeter, die da glaubten, die Natur a priori erkennen zu können und die einem Manne, wie Obm mit seiner Arbeit über das heute so berühmte Ohm'sche Gesetz die Habilitation in unnahbarem Hochmute verweigerten, kann man vom Standpunkte des Naturwissenschaftlers aus heutzutage ruhig zur Tagesordnung übergehen. Das eine Gute haben Hegel und seine Heerde wohl bewirkt, dass man seit dem ersten Dritteile dieses Jahrhunderts den Weg der Spekulation verlassen und sich der exakten Forschung auf mathematischer Grundlage zugewandt hat, jener Forschung, die schon Newton mit Erfolg betreten hatte und die ihm Resultate zeitigte, auf die hin er mit Stolz ausrufen konnte; „Hypothesen bilde ich nicht." Wenn heute die ganze Naturerkenntnis und Naturforschung auf experimenteller und mathematischer Basis steht, so erscheint es ein gewagtes Unternehmen, wenn der unseren Lesern durch seine Forschungen über die chemischen Wirkungen des Magnetismus bekannte Verfasser mit einem Werke, wie dem vorliegenden, hervortritt. Wir müssen jedoch eingestehen, dass wir angenehm enttäuscht wurden. Bei allen Deduktionen, die das Werk enthält, hat der Verfasser niemals den Boden feststehender Thatsachen verlassen, er hat sich niemals rein metaphysischen Spekulationen hingegeben; Schritt für Schritt beweist er auf der Grundlage längst als Axiome anerkannter Naturgesetze, dass sich die physikalischen und chemischen Erscheinungen wohl auf eine Kraft, die Urkraft der Welt, zurückführen lassen. Die Ausführungen sind umso interessanter, als insbesondere diejenigen über Kraft und Stoff in mancher Hinsicht mit denen in Einklang zu bringen sind, durch welche Karl du Prel in jüngster Zeit, freilich von ganz anderem Standpunkte aus, so viel Aufsehen erregt hat. Es ist unmöglich, den Inhalt des Werkes hier nur auszugsweise wiederzugeben; dasselbe wird nicht verfehlen, die weitesten Kreise zum Nachdenken anzuregen und so manchen neuen Ausblick zu eröffnen. Wir empfehlen es Allen, welche sich für eine weitergehende Naturerkenntnis interessieren.

Clouth, Franz, Inhaber der Firma Franz Clouth, Rheinische Gummiwarenfabrik in Cöln-Nippes. **Gummi, Guttapercha und Balata, ihr Ursprung und Vorkommen, ihre Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung.** Mit 45 Abbildungen, Karten und graphischen Darstellungen. Leipzig 1899. Verlag von Bernh. Friedr. Voigt. Preis 7,50 Mk.

Bei der Wichtigkeit des Gummis, der Guttapercha und der Balata für die gesamte Industrie and Technik einerseits und bei der geringen Kenntnis, die man von ihrem Vorkommen, Gewinnung u. s. w. andrerseits in den meisten Kreisen hat, dürfte dieses Werk wie geschaffen sein, eine vorhandene Lücke auszufüllen Dasselbe behandelt in ausführlicher Darstellung Alles, was über diese genannten drei Stoffe bisher bekannt ist. Es ist sowohl die historische, wie die technische und kommerzielle Seite überall eingehend berücksichtigt. Die Ausstattung ist eine vorzügliche und da der Herr Verfasser als Autorität auf dem behandelten Gebiete bekannt ist, so empfiehlt sich eigentlich das Werk von selbst und wir zweifeln nicht, dass sich dasselbe zahlreiche Freunde erwerben wird.

Sturm, Ch., Lehrbuch der Mechanik (Cours de Mécanique). Uebersetzt von Dr. Theodor Gross, Privatdozent und Lehrer an der Königl. Festungsbauschule. Erster Band. Berlin 1899. Verlag von S. Calvary & Co. Preis 6 Mk., in eleg. Leinenband 7 Mark.

Weit über die Grenzen Frankreichs hinaus sind Sturms Lehrbücher, die Lehrbücher der Polytechnischen Schule in Paris, bekannt und es war ein auch in Deutschland von Lehrern und Schülern viel empfundener Mangel, dass das Studium derselben in der französischen Sprache erfolgen musste, da eine deutsche Uebersetzung nicht existierte. Diesem Uebelstande hat nun Dr. Gross in dankenswerter Weise abgeholfen. Auf die Uebersetzung des „Cours d'Analyse" ist rasch die des „Cours de Mecanique" gefolgt, von welcher nunmehr der erste Band vorliegt. Es ist jedoch keine einfache Uebertragung in die deutsche Sprache, sondern eine Bearbeitung, infolge deren mancherlei Ergänzungen nötig wurden. Dies ergiebt sich schon daraus, dass das Originalwerk ohne Rücksicht auf das Gesetz von der Erhaltung der Kraft verfasst wurde; alle diesbezüglichen Formeln wurden deshalb entsprechend den sich aus obigem Prinzipe ergebenden Konsequenzen abgeändert; auch die partiellen Differentiale sind in der in Deutschland üblichen Form dargestellt worden. Das ganze Werk stellt sich demnach als ein in jeder Hinsicht zeitgemässes und als eine äusserst dankenswerte Veröffentlichung dar, und wir zweifeln nicht, dass dieser Band, ebenso wie die beiden folgenden, von denen der dritte die Aufgaben nebst Auflösungen enthalten soll, in den weitesten Kreisen mit Freude begrüsst werden wird. Wir werden nach Erscheinen des ganzen Werkes nochmals ausführlich auf dasselbe zurückkommen.

Kahlbaum, Prof Dr. Georg. W. A., Monographien aus der Geschichte der Chemie. II. Heft. Die Entstehung der Dalton'schen Atomtheorie in neuerer Beleuchtung. Veröffentlicht von Henry R. Roscoe und Arthur Harden. Ins Deutsche übertragen von Georg W. Kahlbaum. Leipzig 1898. Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Wir haben bereits beim Erscheinen des ersten Heftes der Monographien (Diese Zeitschr. Jahrg. V, S. 156) auf das Verdienstvolle des ganzen Unternehmens hingewiesen und das, was wir damals über die Auswahl des Stoffes sagten, trifft auch für das nunmehr vorliegende zweite Heft zu, denn neben den Untersuchungen Lavoisiers ist die Dalton'sche Atomtheorie wohl die wichtigste Arbeit auf dem Gebiete der Chemie, welche wir kennen. Bei der tiefeinschneidenden Bedeutung derselben für die ganze Entwicklung unserer Wissenschaft, sowie in fernerer Berücksichtigung des Umstandes, dass das Studium der Dalton'schen Originalarbeiten heute wohl selten mehr betrieben wird, ist es jedem Fachgenossen nur anzuempfehlen, die hier

gebotene Gelegenheit zu benutzen and sich an der Hand der vorliegenden Bearbeitung, welche die Materie vom Standpunkte der anderen Wissenschaft betrachtet, in diesen wichtigen Stoff zu vertiefen. Die Ausstattung des Werkes ist dadurch eine sehr interessante geworden, dass demselben Facsimile-Abdrucke aus Daltons Tagebüchern, sowie sein Bild beigegeben sind.

Nachrichten von Siemens & Halske, A. G., II. Jahrgang 1898.

Die Nachrichten der Firma Siemens und Halske, A. G. liegen nunmehr gesammelt vor. Dieselben geben über viele Gegenstände und Neuerungen der Fabrikation dieser Firmen Aufschluss und eingehende Beschreibung. Sowohl bei Anschaffungen, als auch bei Montirungen, Bezügen u. s. w. würden diese Nachrichten den Interessenten ein zuverlässiger Führer sein.

Kahlbaum, Prof. Georg, W. A. Zwanzig Briefe gewechselt zwischen Jöns Jakob Berzelius und Christian Friedrich Schönbein in den Jahren 1836—1847. Basel 1898. Verlag von Benno Schwabe. Preis 2,40 Mk.

Schönbein hat für die Chemie mehr geleistet, als mancher Chemiker, dessen Name bekannter ist, als der seine. Woran es liegt, dass er heute so selten mehr genannt wird und dass die jüngere Generation von ihm kaum mehr weiss, (wenn sie es überhaupt weiss!) als dass er der Entdecker des Ozons und der Schiessbaumwolle ist, dass moge hier ununtersucht bleiben. Jedenfalls dürfen wir dem Herausgeber der Briefe dankbar sein, dass er sich der Veröffentlichung derselben gewidmet hat. Sie enthalten viel Interessantes über das Wirken Schönbeins und geben manchen wertvollen Aufschluss über seine Untersuchungen und Versuche, sowie die zu letzteren angewandten Methoden. Es spiegelt sich hier ein Stück Geschichte der Chemie wieder, dessen Studium sicherlich jedermann Befriedigung und hohen Genuss gewähren wird.

Peters, Dr. Franz, Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der Acetylen-Industrie im Jahre 1898. Mit 63 Abbildungen. Stuttgart 1899. Arnold Bergsträsser, Verlagsbuchhandlung A. Kroner. Preis broschiert 6 Mk.

Der Verfasser hat mit grossem Fleisse die Litteratur des In- and Auslandes über Elektrochemie und Acetylen-Industrie während des Jahres 1898 im Auszuge zusammenzustellen versucht. Man muss gestehen, dass ihm dies — von manchen Lücken, die ja bei dem angebeuren Umlange des Stoffes nie ganz zu vermeiden sein werden, abgesehen — gelungen ist. Die Darstellung ist nicht eine lediglich referierende, sondern es ist, wo es möglich war, Kritik geübt worden, eine Kritik, die sich im Gegensatze zu andern ähnlichen Veröffentlichungen durch Objektivität auszeichnet. Schon der Umfang des Buches zeigt, in welcher Ausdehnung der vorhandene Stoff benutzt wurde und wenn auch viel Nebensächliches mit unterlaufen ist, so thut dies bei einem derartigen Werke, dessen Zweck ja in erster Linie der ist, ein Sammel- und Nachschlagewerk zu sein, sicherlich keinen Eintrag.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 1. M. 16523. Elektromagnetischer Erzscheider mit gegeneinander umlaufenden zylindrischen Polflächen. — Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein Mechernich.

Kl. 7. D. 9277. Mechanisch bewegter Tauchapparat für das Galvanisieren von Blechen. — Hubert Dachelet, Nosson, Ardennes, Frankr.; Vertr.: Ernst Herse, Berlin, Mittenwalderstr. 24.

Kl. 12. A 5853. Verfahren zur ununterbrochenen Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern während des Betriebes. — Henri Abraham u. Louis Marmier, Paris; Vertr.: Dr. S. Hamburger, Berlin W., Leipzigerstr. 19.

Kl. 12. H. 20506. Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma für elektrolytische Apparate. — Maurice Hazurd-Flamand, Boulogne-sur-Seine, Frankr.; Vertr.: Maximilian Mintz, Berlin W., Unter den Linden 11.

Kl. 12. S. 11156. Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate. — Société Anonyme l'Oxhydrique, Brüssel, Rue Pierre Van Humbeeck 31; Vertr.: A. du Bois-Reymond u. Max Wagner, Berlin, Schiffbauerdamm 29a.

Kl. 12. L. 11247. Verfahren zur Herstellung von Kalciumkarbid. — John Landin, Stockholm, Drottninggatan 40; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Kl 21. D. 8765. Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle. — John Laskey Dohell, Harlesden; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin NW., Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. Sch. 14212. Säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung der Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundärelementen; Zus. z. Pat. 104 104. — Max Schneevogl, Berlin, Camphausenstr. 10.

Kl. 21. E. 6063. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. — Thomas Alva Edison, Llevellyn Park, Essex, New Jersey, V. St. A.; Vertr.: Dr. R. Wirth, Frankfurt a. M. u. W. Dame, Berlin, Luisenstr. 14.

Kl. 21 St. 5691. Verfahren zur Herstellung von positiven Masseplatten für Stromsammler. — Dr. Hans Strecker, Köln, Friesenpl. 9.

Kl. 21. P. 9408. Galvanisches Element. — V. d. Poppenburg's Elemente und Accumulatoren, Wilde u. Co., Hamburg.

Kl. 40. S. 12172. Abstichvorrichtung für elektrische Oefen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, Markgrafenstr. 94.

Kl. 42. 115360. Elektrolytisches verstellbares Stativ mit unteren Stromzuführungen, ausgebuchtetem Fusse, zu verlängernden ausgebogenen Armen und Klemmen mit verschieden grossen Einschnitten. Dr. Franz Peters, Charlottenburg, Göthestr. 25.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl 21. 114510. Rührelektrode mit isolierter Drehachse und Schleifkontakten zur Stromzuführung. Max Kaehler & Martini, Berlin.

Kl. 21. 115022. Galvanisches Element, gekennzeichnet durch ein trogförmiges Gefäss, horizontale Elektroden und eine Füll- und Entleerungsvorrichtung. Emil Lehmann, Berlin, Friedrichstr. 131d.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 5. 1. August 1899.

BESTIMMUNG DER DURCH ANWENDUNG DER LEITUNGSMETHODE ERMITTELTEN IONISATIONS-KOEFFIZIENTEN VERMITTELST DER GEFRIERPUNKTS-METHODE FÜR LÖSUNGEN VON KALIUM- UND NATRIUMSULFAT.

Von *E. H. Archibald.*

Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden auf den Rat des Professors J. C. Mac Gregor zu dem Zweck angestellt, die vermittelst der graphischen Methode[1]) erhaltenen Ionisationskoëffizienten für eine Mischung von Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion auch dadurch zu ermitteln, dass man sie in der Berechnung des herabgesetzten Gefrierpunktes einsetzte, und dann diese durch die Berechnung erhaltenen Werte mit den durch den Versuch ermittelten Werten verglich.

Die mir zur Verfügung stehende Zeit war aber sehr eng bemessen, und daher machte ich den Versuch nur mit äquimolekularen Lösungen zweier Elektrolyte. Als Elektrolyte wurden Kalium- und Natriumsulfat gewählt, nicht allein, weil sie für diese Versuche sich am besten eigneten, sondern weil ich ihre Leistungsfähigkeit bereits beobachtet und dadurch einige der erforderlichen Daten erhalten hatte.

Bei der Bestimmung des in der Temperatur herabgesetzten Gefrierpunktes mussten die Lösungen etwa 0° C. und die Ionisationskoëffizienten annähernd dieselbe Temperatur haben. Es mussten sowohl das spezifische Leitungsvermögen einfacher Lösungen der beiden Elektrolyte durch die ganze Konzentrationsreihe einfacher, beim Ansetzen der Mischung zur Verwendung kommender Lösungen und ihre äquivalenten Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung für 0° C bestimmt werden, ebenso die Verringerung der Gefrierpunktstemperatur für die Mischungen. Bei der Addition, durch welche ich bestimmen wollte, mit welcher Genauigkeit jene Verringerungen bei einfachen Lösungen sich durch die durch Messungen des Leitungsvermögens ermittelten Ionisationskoëffizienten bestimmen liesse, beobachtete ich auch bei einfachen Lösungen jene Verringerung.

Die Reihenfolge der zu leistenden Arbeiten war folgende: 1) Reinigung oder Probe der einzelnen Salze; 2) Vorbereitungen und Analyse einer Reihe einfacher Lösungen und die Vorbereitung der Mischungen; 3) Messen der Leitungsfähigkeit von Reihen einfacher Lösungen bei 0° C; 4) Bestimmung der äquivalenten Leitungsfähigkeit bei 0° C und unendlicher Verdünnung der beiden Elektrolyte; 5) Berechnung der Ionisationskoëffizienten der einfachen Lösungen; 6) Messen der Erniedrigung der Gefrierpunktstemperatur für die einfachen Lösungen;

---

[1]) Trans. N. S. Inst. Sci. 101. (1895—6.)

7) Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunktes vermittelst der durch Messen des Leitungsvermögens erhaltenen Ionisationskoëffizienten; 8) Messen der Erniedrigung der Gefrierpunktstemperatur bei Mischungen; 9) Bestimmung der Ionisationskoëffizienten der Elektrolyte der Mischungen, und 10) Berechnung der Erniedrigung der Gefrierpunktstemperatur der Mischungen vermittelst dieser Koëffizienten.

Die Salze.

Die Salze wurden als chemisch rein von Eimer & Amend in New-York bezogen und mit grösster Sorgfalt dreimal auskrystallisiert; nach dieser Behandlung liessen sich nicht mehr die geringsten Verunreinigungen nachweisen.

Das bei den Lösungen verwendete Wasser wurde nach der Methode Huletts[1]) gereinigt, nur dass statt des Platin-Kondensators ein solcher aus Zinn angewendet wurde. Teile des Destillats wurden in derselben Weise behandelt, indem man sie der Luft aussetzte u. s. w., wie bei den Lösungen; das Leitungsvermögen wurde alsdann gemessen. Dasselbe schwankte zwischen $0{,}88 \times 10^{-10}$ und $0{,}96 \times 10^{-10}$, ausgedrückt in Werten des Leitungsvermögens für Quecksilber bei 0° C. Aufbewahrt wurde das Wasser in Flaschen, welche für diesen Zweck seit Jahren gebraucht worden waren.

Vorbereitung und Analyse der Lösungen.

Die Kaliumsulfatlösung wurde dadurch hergestellt, dass man zu Wasser ein bekanntes Gewicht wasserfreien Salzes hinzusetzte, welches in einem Luftbad solange getrocknet worden war, bis es ein konstantes Gewicht hatte; die Lösung hatte für 18° C ein bestimmtes Volumen. Bei Natriumsulfat wurde eine Lösung angesetzt und durch Bestimmung der in einem bekannten Lösungsvolumen vorhandenen Schwefelsaure analysiert. In der bereits beschriebenen Art wurden noch einige verschieden konzentrierte Lösungen beider Salze hergestellt, und von diesen wiederum durch Zusatz von Wasser andere Lösungen hergestellt, deren Konzentration berechnet wurde. Auch wurden Probeanalysen gemacht, wenn irgend eine Lösung zwei oder drei Verdünnungen erfahren hatte, und wenn es sich als nötig herausstellte, wurden die durch Berechnung gefundenen Konzentrationen nach diesen Resultaten berichtigt.

Die Doppellösungen wurden durch Mischen gleicher Volumina der Lösungsbestandteile bei 18° C erzielt; dieselbe Vorsicht wurde angewendet, um Gleichheit des Volumens der Lösungsbestandteile herbeizuführen, wie bereits in einer früheren Abhandlung[2]), welche dem Institut über das Leitungsvermögen dieser Salze gemacht wurde, ausgeführt war.

Die Konzentrationen der Lösungen bei 18° C würden natürlich geringer sein als die Konzentrationen bei 0° C, aber bei so verdünnten Lösungen, wie ich sie gebrauchte, konnte der Unterschied kaum ins Gewicht fallen. Daher beobachtete ich die Lösungen gleichzeitig bei zwei Temperaturen.

Da die Berechnungsmethode die Kenntnis einer jeden bemerkbaren Volumenveränderung erforderte, welche beim Mischen eintreten konnte, so wurden einfache Lösungen eines jeden dieser Salze hergestellt und die Dichtigkeit dieser Lösungen sowohl vor wie nach dem Mischen berechnet. Diese Messungen wurden bei 18° ausgeführt mit Ostwalds Form von Sprengels Pyknometer. Dieselben begingen in der fünften Dezimalstelle einen Fehler. Nicht die geringste Volumenveränderung liess sich beim Herstellen der konzentriertesten, der Prüfung unterworfenen Mischungen feststellen, welche genau eine Konzentration inbezug auf die beiden Elektrolyte herbeiführen würde, wenn sie auf Grund der Annahme berechnet werden würde, dass eine Volumenveränderung nicht einträte.

Methode zum Messen der Leitungsfähigkeit.

Es wurde Kohlrauschs Telephon-Methode angewendet; der Apparat war genau derselbe, wie er in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben ist.

Zur Aufnahme der Lösungen während der Messung des Leitungsvermögens wurden zwei Zellen benutzt. Die eine hatte die Gestalt einer U-Röhre, welche Ostwald in seinen »Physikalisch-chemischen Messungen« auf Seite 225, Fig. 178 beschreibt. Die zweite Zelle war ein zylindrisches Gefäss mit etwa 14 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 3,3 cm. Die kreisförmigen Elektroden bestanden aus starkem Platinblech und waren an Platindrähten befestigt, welche in Glasröhren eingeschmolzen und versiegelt waren, die ihrerseits durch den Ebonitdeckel der Zelle hindurch gingen. Die Elektroden wurden durch ein um den Deckel und den Boden der Zelle gelegtes Band fest in ihrer Lage gehalten.

Die Platinisierung der Elektroden fand auf die in der obigen Abhandlung ange-

[1]) Journ. Phys. Chem. 1. 91. (1896.)

[2]) Trans. N. S. Inst. Sci. 9. 291. (1897—8.)

gebene Weise statt. — Ein zylinderförmiges Netz aus Drahtgaze mit etwa 15 cm Durchmesser hing von dem oberen Ende des Bades bis 6 oder 8 cm vom Boden desselben entfernt herab. Innerhalb dieses Netzes stand die elektrolytische Zelle mit der zu messenden Lösung, wahrend ausserhalb eine Mischung von Schnee und einer geringen Menge Natriumchlorid sich befand. Das Netz hinderte so den Schnee, mit der Zelle in Berührung zu kommen, während das Wasser ringsherum sorgfaltig abgeleitet werden konnte. Dadurch, dass man die Salzmengen vergrösserte oder verringerte, konnte man die Temperatur eine halbe Stunde lang auf ein Zwanzigstel Grad unter Null erhalten. Ein Fehler in dem Werte dieser Temperaturbestimmung der Lösung wurde einen Fehler von etwa 0,1 Prozent bei der Berechnung des Widerstandes ergeben. Die Temperatur des Raumes, in welchem die Beobachtungen vorgenommen wurden, wurde zwischen 2° und 5° C gehalten. Das eine mochte sicher sein, nämlich dass die Temperatur der zu messenden Lösung allmahlich diejenige des Bades geworden war; die Messungen des Widerstandes wurden in kurzen Zwischenräumen gemacht und die gefundenen Resultate waren in gewissen Zwischenräumen konstant. Das zur Verwendung gelangende Thermometer zeigte Zehntelgrade der hundertteiligen Skala, und die Ablesungen konnten sogar auf Zwanzigstelgrade leicht erfolgen. Seine Fehler waren kürzlich in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Berlin berichtigt worden.

Der Faktor für die Reduktion der beobachteten Leitungsfähigkeiten auf Quecksilbereinheiten wurde gefunden, indem man die beobachteten Leitungsfahigkeiten bei 18° bis zur Konzentration ermittelte, von diesen Kurven die Werte des Leitungsvermögens für die von Kohlrausch geprüften Konzentrationen schätzte und sie mit diesen Resultaten verglich. Der so ermittelte Wert war, wie sich ergab, für jedes Salz derselbe und auch in Wirklichkeit bei meinen sämtlichen Experimenten konstant. Da die Zelle aus Glas bestand, so wollte der Reduktionsfaktor bei 0° C nicht besonders verschieden von demjenigen sein, welcher für 18° C gefunden wurde. Um sich zu versichern, dass auch in der Stellung der Elektroden während des Verlaufs der Versuche keine Veränderung eintrat, welche den Reduktionsfaktor bedeutend beeinflussen würde, so wurde jede zweite oder dritte Lösung bei 18° C gemessen, bevor man ihre Temperatur auf 0° C erniedrigte, und der für das Leitungsvermögen ermittelte Wert mit dem fruher für dieselbe Temperatur bestimmten Wert verglichen.

Bestimmung des äquivalenten Leitungsvermögens bei unbegrenzter Verdünnung für 0° C.

Zu diesem Zweck wurden eine Reihe einfacher Lösungen eines jeden Elektrolyts hergestellt, deren Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,0001 Grammäquivalenten pro Liter schwankten und das Leitungsvermögen bei 18° C und 0° C gemessen. Das Leitungsvermögen des beim Ansetzen dieser Lösungen verwendeten Wassers wurde ebenfalls für beide Temperaturen gemessen und in jedem Falle von der Leitungsfähigkeit der Lösung subtrahiert. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Beobachtungen zugleich mit den Werten der Temperatur-Koëffizienten $(\mu_{18}-\mu_0)\,\mu_{18}$ wieder. Die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten des wasserfreien Salzes pro Liter und die Leitungsvermögen in Werten von 10^{-8} mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C ausgedrückt.

Tabelle I.

Kaliumsulfat-Lösungen				Natriumsulfat-Lösungen			
Konzentration bei 18° C.	Äquivalentes Leitungsvermögen (μ)		$\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$	Konzentration bei 18° C.	Äquivalentes Leitungsvermögen (μ)		$\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$
	Bei 18° C.	Bei 0° C.			Bei 18° C.	Bei 0° C.	
.010	1099	687	.375	.010	907	555	.388
.008	1116	698	.375	.008	919	562	.389
.005	1142	716	.373	.005	946	577	.390
.004	1155	723	.374	—	—	—	—
.002	1180	740	373	.002	981	596	.393
.001	1206	757	.372	.001	997	604	.394
.0008	1213	762	.372	.0008	1003	607	.395
.0006	1221	768	.371	.0006	1008	609	.396
.0005	1225	771	.371	.0005	1012	611	.396
.0004	1230	775	.370	—	—	—	—
.0002	1240	781	.370	.0002	1027	620	.396
.0001	1248	786	.370	.0001	1036	626	.396

Es geht hieraus hervor, dass die Temperatur-Koëffizienten für Kaliumsulfatlösungen bei zunehmender Verdünnung kleiner werden, während diejenigen für Natriumsulfat grösser werden. Dies Resultat war so unerwartet, dass ich es für zweckmässig hielt, die Beobachtungen zu wiederholen; das Resultat aber blieb bei dieser Wiederholung dasselbe.

Ferner sieht man, dass in beiden Fällen die Koëffizienten konstante Werte erreichen, sobald die Konzentration verringert wird, bei $^1/_2 K_2SO_4$ von einer Konzentration von 0,0004 an, bei $^1/_2 Na_2SO_4$ von 0,0006 an. Wenn man nun annimmt, dass diese Werte auch für unendliche Verdünnung gelten, dann können auch die äquivalenten Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung und bei 0° nach Kohlrauschs Werten[4]) für 18° C berechnet werden, und zwar 1270×10^{-8} und 1070×10^{-8} für $^1/_2 K_2SO_4$ und $^1/_2 Na_2SO_4$. So wurde ermittelt, dass sie die Werte von 800×10^{-8} und 646×10^{-8} haben, ausgedrückt in Werten des Leitungsvermögens von Quecksilber bei 0° C.

Bestimmung der Ionisations-Koeffizienten einfacher Lösungen.

Bevor man ausfindig machen kann, mit welcher Genauigkeit die verminderte Gefrierpunktstemperatur für einfache Lösungen sich berechnen und die Ionisationskoeffizienten der Elektrolyte in den Mischungen sich ermitteln lassen, ist es nötig, die Ionisationskoeffizienten genügend grosser Reihen einfacher Lösungeu der beiden Elektrolyte zu kennen. Die folgende Tabelle enthält die zu diesem Zweck angestellten Beobachtungen über das Leitungsvermögen, sowie die Werte für die Ionisationskoeffizienten, welche auf Grund der Annahme berechnet worden sind, dass sie bei Verwendung einfacher Lösungen gleich sind dem Verhältnis der äquivalenten Leitungsfähigkeit zu dem äquivalenten Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung. Ferner giebt die Tabelle die Ionisationskoeffizienten bei 18° C. wieder welche früheren Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit entnommen sind.[5]) Diese Werte sind zwar zu dem vorliegenden Zweck wenig brauchbar, aber die Kenntnis der Ionisationskoeffizienten bei 0° setzt uns in Stand, zu ermitteln, um wieviel der Ionisationsgrad bei einfachen Lösungen unter Anwendung der in Rede stehenden Elektrolyte sich von der Temperatur unterscheidet. Leitungsfähigkeit und Konzentration sind in Werten derselben Einheit ausgedrückt wie Tabelle I.

[4]) Wied. Ann. 50. 406. (1893.)

[5]) Trans. N. S. Inst. Sci. 9. 291 und 307 (1897 bis 1898).

Tabelle II.

Konzentration bei 18° C.	Äquivalentes Leitungsvermögen bei 0° C.		Ionisations-Koeffizienten			
			K_2SO_4		Na_2So_4	
	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	Bei 18° C.	Bei 0° C.	Bei 18° C.	Bei 0° C.
.050	604.2	486.0	.757	.755	.733	.752
.055	598.0	480.0	.750	.748	.728	.743
.060	594.1	475.5	.745	.743	.723	.736
.070	585.4	466.5	.736	.732	.715	.722
.080	577.5	460.0	.723	.722	.703	.712
.100	564.0	448.5	.706	.705	.686	.694
.125	547.5	434.0	—	.684	—	.672
.150	535.0	422.5	—	.669	—	.654
.200	516.0	403.1	.650	.645	.601	.624
.250	503.0	387.4	.634	.629	.586	.600
.300	493.0	373.5	.620	.616	.570	.578
.350	485.0	362.4	.605	.606	.556	.561
.400	478.0	353.0	.595	.598	.545	.546
.450	473.0	345.5	.587	.591	.533	.535
.500	470.0	339.6	.580	.588	.522	.525
.600	466.0	330.0	.567	.583	.506	.511
.700	464.0	324.2	.551	.580	.498	.501

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass bei Lösungen von Kaliumsulfat die Ionisationskoeffizienten allmählich bei einer Temperatur, welche von 0° C. bis 18° C. steigt, ebenfalls steigen, ebenso nimmt die Konzentration von 0,05 bis etwa 0,35 zu und von hier an nimmt sie bis zu einer Konzentration von 0,7 ab; die Höhe der Abnahme wächst mit der Konzentration schliesslich bei einer Konzentration von 0,7 schon 5%, beträgt. Bei Natriumsulfat fällt der Koeffizient bei steigender Temperatur während der ganzen Dauer der Beobachtung, und auch der Wert für die Abnahme der Temperatur fällt, bis er bei einer Konzentration 0,7 nur 0,6% beträgt.

Verfahren, die Depression des Gefrierpunktes zu messen.

Von den vielen Verfahren zur Ermittelung des Gefrierpunktes von Salzlösungen scheint dasjenige Loomis'[*]) das beste zu sein und nur die wahrscheinlichsten Resultate zu liefern. Seinem Verfahren folgte ich, als ich die nun folgenden Versuche machte.

Da es sehr wesentlich war, dass die Temperatur des Raumes, in welchem die Beobachtungen gemacht wurden, nahe an Null oder so konstant wie nur möglich gehalten wurde, so wurden die Messungen während der Wintermonate in einem Kühlraum des Dalhousie College vorgenommen, da sich hier die Möglichkeit zeigte, die Temperatur unter 2° C. mit nur einer Schwankung von 0,5 Grad für die Dauer mehrerer Stunden zu erhalten. Sobald die Temperatur 2° überschritt, wurden Messungen nicht mehr unternommen.

Das Thermometer hatte die bekannte Beckmannsche Form, welche 0,01 Grad anzeigt. Da ein Mikroskop zum Ablesen sich nicht verwenden liess, so genügte mir auch eine gewöhnliche Lupe für diesen Zweck. Obgleich die Einteilung der Skala 0,6 mm in der Länge betrug, so war ich doch erfreut, die Temperatur auf mindestens 0,01 Grad genau ablesen zu können. Folgende Ablesungen am Thermometer, welche ich bei dem Experiment zur Ermittelung des Gefrierpunktes des Wassers machte, beweisen, dass ich sogar noch genauer abzulesen vermochte: — 2,3415; 2,3410; 2,3420; 2,3415; 2,3420. Mittlere Ablesung: 2,3420. Grösste Abweichung vom Mittel: 0,0006.

Das Thermometer war noch nicht kalibriert worden, und da ein derartiger Apparat nicht zur Hand war, so versuchte ich auch nicht, es selbst zu kalibrieren. Die Länge der Skala dagegen, welche ich für die folgenden Messungen brauchte, war zu klein, um 1,4 Gradteile ablesen zu können und ebenso für verdünntere Lösungen, sagen wir unter 0,1 Grammäquivalenten pro Liter, um 0,2 Gradteile anzuzeigen.

Die Gefrier- und Schmelzbäder waren sämtlich aus Thon, etwa 32 cm lang und hatten einen inneren Durchmesser von etwa 9 cm. In dem ersten befand sich eine Mischung von Schnee und Wasser mit einem genügenden Zusatz von Kochsalz, damit die Temperatur auf — 12° C. erhalten bliebe. Das letztere enthielt eine Mischung von Schnee und Wasser, deren Temperatur etwa 0,2° C. betrug. Das Schutzbad war aus Glas, 35 cm tief mit 8 cm Durchmesser und mit einem Filzdeckel versehen, um die Einwirkung der umgebenden Luft abzuschwächen. Es enthielt eine Mischung von Schnee und Wasser und genügend Salz, um die Temperatur von 0,3 bis 0,28 Grad unter dem Gefrierpunkt der zu messenden Lösungen zu halten. Nachdem man einige Erfahrung gesammelt hatte, fand dadurch eine kleine Unregelmässigkeit statt, dass man die Temperatur dieses Bades auf konstant ein Zwanzigstel Grad während mehrerer Untersuchungen einer jeden Lösung hielt.

Die anfänglich zur Verwendung gelangenden beiden Gefrierröhren hatten folgende Masse: die innere war 22 cm lang und hatte einen äusseren Durchmesser von 2,4 cm; der äussere war 20 cm lang und hatte einen inneren Durchmesser von 2,7 cm, die Wände beider Glasröhren waren 1 cm dick. Zwischen beiden Röhren war somit ein mit Luft gefüllter Zwischenraum von 1,5 mm. Dieser Zwischenraum erwies sich aber eher als zu gross, da es trotz häufigen Abtrocknens sich nicht verhindern liess, dass sich an der Kugel des Thermometers Eis ansetzte. Die nunmehr zur Verwendung gelangenden Röhren waren folgendermassen beschaffen:

Das innere Rohr war 28 cm lang und hatte einen äusseren Durchmesser von 2,7 cm; das äussere Rohr war 26 cm lang mit einem inneren Durchmesser von 2,85 cm; die Glaswände waren hier ebenso stark wie vordem, sodass ein mit Luft gefüllter Zwischenraum von etwa 0,7 mm zwischen den Röhren sich befand. Aber auch dieser wurde als unzureichend erkannt, da das Eis die Tendenz hatte, sich an den Wänden des Rohres anzusetzen und so manche Verzögerung

*) Phys. Review, 1, 199 und 274 (1893) und 3. 270 (1896).

hervorzurufen. Als ich den Versuch mit 75 c. c. der Lösung machte, erlaubten die diesmal längeren Röhren der Lösung, weit genug in das Bad getaucht zu werden und sie so fast ganz von dem Einfluss der äusseren Temperatur frei zu machen. Daher wurde die innere Röhre zurückgehalten und eine äussere Röhre hinübergeschoben, welche etwa denselben Durchmesser der Röhrenwandung und dieselbe Länge hatte, deren innerer Durchmesser aber 2,88 cm betrug, sodass ein mit Luft angefüllter Zwischenraum von etwa 0,9 cm zwischen den Röhren blieb. Dies erwies sich als durchaus zweckmässig. Dank dieser vereinten Absperrungen war für das Eis die Möglichkeit ausgeschlossen, an der Röhrenwandung oder der Thermometerkugel sich anzusetzen oder zu einer Masse zu gefrieren. Das dünnere Ende der inneren Röhre war nach Innen gebogen, so wie Loomis es empfiehlt.

Ich möchte noch gern die Aufmerksamkeit auf den einen Punkt lenken, nämlich wie wichtig es ist, dass der mit Luft gefüllte Zwischenraum auch die richtige Grösse hat. Wäre nicht auf die Wichtigkeit dieses einen Punktes bereits von früheren Beobachtern hingewiesen worden, so wäre auch ich nicht darauf verfallen.

Der Hammer, welcher zum Klopfen auf das Thermometer diente, war ein Teil einer elektrischen Klingel mit einem dicken Gummirohr. Man hielt es für sehr wesentlich, dass die Schläge auf das Thermometer gleichmässig stark ausgeführt würden; hierbei stellten sich aber mancherlei Schwierigkeiten ein; dank sorgfältiger Beobachtung der Stromstärke jedoch liessen sich einigermassen gleichmässige Schläge erzielen.

Die Ueberkaltung betrug selten mehr als 0,1 Grad, wahrscheinlich wegen der niedrigen Temperatur des Raumes, in welchem die Beobachtungen gemacht wurden. Daher brauchte man keine Vorrichtung, welche die Ueberkältung kontrollierte und regulierte.

Der Gefrierpunkt des Wassers wurde jeden Tag bestimmt, noch bevor derjenige der Lösung ermittelt wurde, und wurde eine Veränderung im Druck der atmosphärischen Luft während der Beobachtung der Lösungen bemerkt, so wurde die Beobachtung auf Wasser wiederholt.

Beobachtete und berechnete Werte der Verminderung der Gefrierpunktstemperatur für einfache Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen über die Verminderung der Gefrierpunktstemperatur einfacher Lösungen, sowie die Beobachtungen über Lösungen von derselben Konzentration, welche von Loomis[7]) und Jones[8]) zur Vergleichung angestellt wurden. Die Verminderungen sind in Graden des hundertteiligen Thermometers angegeben.

Tabelle III.

Konzentration gr.-äq. / Liter	Verminderung der Gefrierpunktstemperatur		Beobachter
	K_2SO_4	Na_2SO_4	
.03949	.0975	—	Jones
.04	.0952	.0974	Loomis
.050	.1185	.1191	Autor
.055	.1296	.1304	„
.0579	.1397	—	Jones
.060	.1407	.1416	Autor
.070	.1629	.1638	„
.07556	.1792	—	Jones
.080	.1851	.1856	Autor
.10	.2307	—	Jones
.10	.2271	.2297	Loomis
.100	.2285	.2286	Autor
.116	.2655	—	Jones
.19685	.42525	—	„
.20	.4317	.4340	Loomis
.200	.4322	.4330	Autor
.250	.5295	.5300	„
.300	.6240	.6252	„
.350	.7196	.7157	„
.40	.8134	.8141	Loomis
.400	.8128	.8100	Autor
.450	.9063	.8968	„
.500	.9950	.9875	„
.60	1.1672	1.1604	Loomis
.600	1.170	1.155	Autor
.700	1.341	1.323	„

Aus obiger Tabelle geht hervor, besonders wenn man die früheren Resultate heranzieht, dass alle drei Beobachtungen sehr genau übereinstimmen, dass aber meine Beobachtungen mit denjenigen Loomis' besser übereinstimmen, als mit denjenigen Jones. Die Annäherung an Loomis' Werte ist sehr gross.

---

[7]) Phys. Review, 3, 277 (1896).

[8]) Ztschrft. f. phys. Chem., 11, 536 (1893).

Folgende Tabelle enthält die beobachteten und berechneten Werte für die Verminderung des Gefrierpunktes bei einfachen Lösungen mit den in Prozenten ausgedrückten Differenzen jener Werte. In Van't Hoffs Berechnungen war die Konstante mit 1,86 angenommen und der Wert für die Depression betrug

$$\triangle = 1{,}86\,(1 + 2\alpha)\frac{N}{2}$$

wobei N die Konzentration der Lösung in Grammäquivalenten pro Liter bedeutet.

Tabelle IV.
Verminderung der Gefrierpunktstemperatur.

Konzentration (gr.-äq./l.)	Kaliumsulfat-Lösungen			Natriumsulfat-Lösungen		
	Beobachtet	Berechnet	Diff. per cent.	Beobachtet	Berechnet	Diff. per cent.
.050	.1185	.1168	— 1.4	.1191	.1164	— 2.3
.055	.1296	.1277	— 1.5	.1304	.1272	— 2.5
.060	.1407	.1387	— 1.4	.1416	.1379	— 2.6
.070	.1629	.1604	— 1.5	.1638	.1591	— 2.9
.080	.1851	.1818	— 1.8	.1856	.1803	— 2.9
.100	.2285	.2241	— 1.9	.2286	.2221	— 2.9
.200	.4322	.4259	— 1.5	.4339	.4181	— 3.4
.250	.5295	.5250	— 0 8	.5300	.5115	— 3.5
.300	.6240	.6227	— 0.2	.6252	.6015	-- 3.8
.350	.7196	.7200	+ 0.1	.7157	.6907	— 3.5
.400	.8128	.8169	+ 0.5	.8100	.7782	— 3.9
.450	.9063	.9131	+ 0.8	.8968	.8663	-- 3.4
.500	.9950	1.0118	+ 1.7	.9875	.9532	— 3.5
.600	1.170	1.209	+ 3.3	1.155	1.128	— 2.3
.700	1.341	1.406	+ 4.9	1.323	1.303	— 1.5

Diese Tabelle zeigt, mit welcher Genauigkeit die Verminderung der Gefrierpunktstemperatur bei einfachen Lösungen gemessen werden kann. Wenn die Ionisationskoeffizienten für die Mischungen nach Prof. Mac Gregors Methode so genau bestimmt werden, wie sie es bei einfachen Lösungen durch Einsetzen von $\alpha = \mu\,\mu\infty$ sind, dann würden die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Temperaturverminderung bei Mischungen nicht grösser sein, als diejenigen in der obigen Tabelle.

Verminderung der Gefrierpunktstemperatur bei Mischungen.

Die folgende Tabelle enthält die beobachteten und berechneten Werte der Verminderung der Gefrierpunktstemperatur bei den geprüften Mischungen. Die Beobachtungen wurden in der oben beschriebenen Weise gemacht. Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel, welche ich Professor Mac Gregor verdanke:

$$\triangle = 1{,}86\,(1 + \alpha_1 + \alpha_2)\,\frac{N}{2}$$

worin α_1 und α_2 die Ionisationskoeffizienten der bezüglichen Elektrolyte in der Mischung sind, und N die Anzahl der Grammäquivalente pro Liter in den gemischten Lösungen welche in allen Fällen equimolekular waren. Dieser Ausdruck wurde, wie folgt, ermittelt: In jedem Liter der Mischung werden $\frac{N}{4}$ Grammmoleküle eines jeden Elektrolyts sein. Daher wird die Zahl der unzersetzten Grammmoleküle der betreffenden Elektrolyte $(1 - \alpha_2)\frac{N}{4}$ betragen, und wenn wir annehmen, dass die Ionisation in jedem Falle vollständig ist, $3\alpha_1 \frac{N}{4}$ und $3\alpha_2 \frac{N}{4}$ freie Gramm-Ione. Nunmehr wird die Gesamtzahl der unzersetzten Grammmoleküle und freien Gramm-Ionen $(1 + \alpha_1 + \alpha_2)\frac{N}{2}$ betragen, und der Ausdruck für die Verminderung der

Gefrierpunktstemperatur infolgedessen derselbe sein wie oben.

Die erste Spalte in Tabelle V giebt die Konzentration der gemischten Lösungen in Grammaquivalenten des wasserfreien Salzes pro Liter bei 18° C. an. Die fünften und sechsten Spalten geben die Ionisationskoeffizienten der entsprechenden Elektrolyte in der Mischung bei 0° C. an, welche bereits durch Prof. Mac Gregors Methode bestimmt waren. Die zweite, dritte und vierte giebt die durch diese Methode direkt ermittelten Quantitäten, d. h. die gewöhnliche Konzentration der Ione und die Verdünnungen entsprechenden Elektrolyte in in der Mischung. (Mit Konzentration der Ionen in der Mischung meint man die Zahl der zersetzten Grammäquivalente eines jeden Elektrolyts in irgend einem Volumteil der Mischung, dividiert durch das Volumen jenes Teils der Mischung, welcher als der von ihm in der Mischung eingenommene Raum angesehen wird. Die Verdünnungen der Elektrolyte in der Mischung sind die Volumina solcher Teile, dividiert durch die Zahl der Grammäquivalente, welche die Elektrolyte enthalten. Das Produkt dieser beiden Grössen giebt für jeden Elektrolyt die Ionisationskoeffizienten eines solchen in der Lösung befindlichen Elektrolyts.) Die Daten der übrigen Spalten sind durch die Ueberschriften genügend erklärt.

Tabelle V.

Konzentration der Lösungen der Bestandteile bei 18° C. (gr. äq. pr. l.)	Konzentration der Ione in Mischungen bei 0° C.	Verdünnung der Mischung bei 0° C.		Ionisationskoeffizienten in Mischungen bei 0° C.		Verminderung der Gefrierpunktstemperatur.		
		$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	Beobachtet	Berechnet	Differenz in Prozenten
.050	.0377	20.04	19.96	.7555	.7525	.1187	.1166	— 1.8
.055	.0410	18.22	18.14	.7470	.7437	.1299	.1274	— 1.9
.060	.0443	16.72	16.60	.7407	.7354	.1411	.1382	— 2.1
.070	.0509	14.40	14.18	.7330	.7218	.1634	.1598	— 2.2
.080	.0574	12.60	12.40	.7232	.7118	.1854	.1812	— 2.3
.100	.0698	10.18	9.92	.7106	.6924	.2284	.2235	— 2.1
.150	.0998	6.73	6.60	.6717	.6587	.3327	.3250	— 2.3
.200	.1266	5.10	4.90	.6457	.6203	.4324	.4215	— 2.5
.250	.1528	4.10	3.90	.6265	.5959	.5295	.5166	— 2.4
.300	.1784	3.46	3.21	.6173	.5727	.6246	.6110	— 2.2
.400	.228	2.63	2.37	.5996	.5404	.8096	.7961	— 1.7
.500	.227	2.12	1.88	.5872	.5208	.9885	.9802	— 0.8
.600	.327	1.79	1.54	.5853	.5036	1.1604	1.1657	+ 0.5
.700	.376	1.54	1.31	.5790	.4926	1.3300	1.3489	+ 1.4

Wenn wir die Unterschiede zwischen den Prozenten in obiger Tabelle mit den entsprechenden Unterschieden der einfachen Lösungen der Bestandteile vergleichen (Tabelle IV), so sieht man, dass die ersteren gleich sind dem arithmetischen Mittel der letzteren. Hieraus wurden die Verminderungen der Gefrierpunktstemperaturen ebenso richtig berechnet wie diejenigen der einfachen Lösungen.

Die Prufung, welche somit Prof. Mac Gregors Verfahren zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten einer Lösung, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion hat, ist demnach nicht sehr streng. Nach den Versuchen über äquimolekulare Lösungen beabsichtigte ich, Mischungen von verschieden konzentrierten Lösungen inbezug auf die beiden Elektrolyte zu untersuchen. Leider verhinderte Zeitmangel mich, die Versuche vorzunehmen.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ELEKTROLYTISCHER BÄDER.

Von *Quintin Marino.*

Das neue Verfahren zur Elektrolyse von Metallen oder Metallsalzen bewirkt, dass die elektrolytische Wirkung von einem Pol zum andern selbst mit der Zeit nichts von ihrer Stärke einbüsst, so dass die Abschwächung der Wirkung, welche stets eintritt, wenn man, wie bisher, einen Strom von mindestens zwei Volt benutzt, vollständig beseitigt wird. Unter dem Einfluss eines Stromes von dieser Stärke erfolgte gleichzeitig mit der Wanderung der Ionen die Zersetzung des grössten Teils des das Bad bildenden Wassers, und die sich bei dieser Zersetzung entwickelnden Gase, insbesondere der Wasserstoff übten auf die metallischen Ionen diejenige schädliehe Einwirkung aus, welche sich in der Weise äussert, dass die Niederschläge eine schwammige oder pulverförmige Beschaffenheit und ein mattes Aussehen aufweisen. Durch das neue Verfahren werden die vorstehend angegebenen Uebelstände vollständig beseitigt. Die erhaltenen metallischen Niederschläge kennzeichnen sich dadurch, dass sie sehr fest haften bleiben, eine sehr grosse Kohäsion besitzen, ferner sehr homogen sind und stets den schönsten Glanz aufweisen.

Bei dem neuen Verfahren, das durch Patent No. 104 111 geschützt worden ist, wird im Gegensatz zu dem bereits früher vorgeschlagenen Gebrauch, dem Bade ein geringes Verhältnis Glycerin zuzusetzen, nunmehr als elektrolytische Flüssigkeit ausschliesslich Glycerin an Stelle von Wasser benutzt wird.

Somit wird also eine Flüssigkeit zu Hülfe gezogen, welche vollständig neutral ist und sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis auflöst, ferner die Eigenschaft besitzt, den grössten Teil derjenigen Körper aufzulösen, welche ebenfalls von dem Wasser aufgelöst werden können, und gleichzeitig infolge ihrer grossen Durchdringlichkeit der Wanderung der Ionen ein äusserst kleines Hindernis in den Weg setzt, so dass man also mit Recht behaupten kann, dass während der ganzen Dauer des Verfahrens keine störende Wirkung eintritt und stets die ganze elektrolytische Energie beibehalten bleibt, welche dazu erforderlich ist, um die eingangs erwähnten Resultate hervorzurufen.

Ferner, wenn einerseits ein mit Glycerin versetztes elektrolytisches Bad den Vorteil aufweist, dass die Elektrolyse unter Anwendung eines sehr schwachen Stromes mit geringer Spannung vor sich gehen kann, ist ebenfalls infolge dieser Anwendung von Glycerin die Möglichkeit vorhanden, und dies zwar ohne jeglichen Nachteil, Ströme von sehr hoher Spannung zu verwenden, wodurch eine grosse Beschleunigung der Arbeit bei den sämtlichen elektrometallurgischen Anwendungen, welche das Verfahren erhalten kann, herbeigeführt wird.

In erster Linie ist die Herstellung der elektrolytischen Bäder mit Glycerin äusserst einfach, besonders wenn es sich darum handelt, die Elektrolyse einer Anzahl Metallsalze vorzunehmen, welche in dem Glycerin in bestimmten Verhältnissen und bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind, wie z. B. die Silber-, Zink-, Kupfer-, Aluminium-, Blei-, Antimon- und Arsensalze. Es genügt nämlich, letztere Salze in dem richtigen Verhältnis in Glycerin aufzulösen, um Bäder zu erhalten, welche ohne weiteres dazu geeignet sind, zu elektrolytischen Zwecken benutzt werden zu können.

Wie bekannt, lösen 100 Teile Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur die im nachstehenden bezeichneten Körper in folgenden Mengen auf:

Silbernitrat . . .	sehr grosse Löslichkeit,
Zinkchlorid . . .	50 Teile
Zinksulfat . . .	35 „
Zinkjodid . . .	40 „
Kupfersulfat . .	30 „
Kupferacetat . .	10 „
Eisenoxydsulfat .	25 „
Eisenoxydulacetat.	16 „
Eisentartrat . . .	8 „
Eisenchlorid . .	sehr grosse Löslichkeit,
Eisenoxyduljodid .	grosse Löslichkeit,
Alaun	40 Teile
Bleiacetat . . .	20 „
Antimonkaliumtartrat	5,50 „
Arsenige Säure .	grosse Löslichkeit.

Für den Fall, dass man wünscht, ein stärkeres Bad zu erhalten, genügt es, die Temperatur des Glycerins oder des Gemisches aus Glycerin und Lösemitteln zu erhöhen.

In zweiter Linie, wo die Salze der anderen Metalle in Glycerin bei gewöhnlicher

Temperatur wenig oder garnicht löslich sind, benutzt man den Umstand, dass das Glycerin bei hoher Temperatur die zur Bildung des elektrolytischen Bades erforderlichen Körper auflösen kann, ohne dass das Glycerin eine teilweise Zersetzung erfährt.

Beispiel 1.

Elektrolytische Gewinnung des Nickels.

Beabsichtigt man, Nickel auf elektrolytischem Wege unter Anwendung des neuen Verfahrens zu gewinnen, so nimmt man ein passendes Quantum zerkleinertes Nickel-Ammoniumsulfat und löst letzeres bei einer Temperatur von 60 bis 80 Grad in Glycerin auf. Nun ist das Bad für das Elektrolysieren vollständig bereit.

Beispiel 2.

Elektrolytische Gewinnung des Zinns.

Für den Fall, dass beabsichtigt wird, Zinn auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, löst man Zinnmonochlorid in Glycerin bei derselben Temperatur von 60 bis 80 Grad auf, und das Bad ist zum Gebrauch fertig.

Was in dritter Linie die in Glycerin unlöslichen Metallsalze betrifft, welche jedoch in anderen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Alkohol, Aetzkali, und in den anorganischen und organischen Säuren und so weiter löslich sind, so werden die ebengenannten Lösemittel entweder allein oder mit Glycerin vermischt zu Hülfe gezogen. Auf diese Art wird in leichter und vollständiger Weise die Auflösung der meisten sogen. unlöslichen Mineralien oder chemischen Produkte zu Stande gebracht.

Beispiel 3.

Elektrolytische Gewinnung des Kupfers unter Anwendung von Kupfertartrat.

Man stellt dieses elektrolytische Bad in der Weise dar, dass man das Tartrat in dem mit Glycerin vermengten Aetzkali auflöst. Dieses Bad dient dazu, um Eisen oder Zink einfach unter Zuhilfenahme einer Lösung von Kupfersulfat mit einem galvanischen Ueberzug zu versehen, weil das Eisen und das Zink in ihrem gewöhnlichen Zustande stets eine chemische Zersetzung an ihrer Oberflache erleiden. Aus diesem Grunde würde man einen schlecht anhaftenden Niederschlag erhalten, weil die beiden erwähnten Metalle eine Molekularveränderung an ihrer Oberfläche erleiden, noch eher als ein Kupferniederschlag sich abgelagert hat. Die freigewordene Schwefelsäure nämlich, welche sich bei der Zersetzung des Kupfersulfats bildet, übt eine sofortige Einwirkung auf die Oberfläche dieser Metalle aus.

Man kann die elektrische Leitungsfähigkeit der Bäder dadurch erhöhen, dass man, wie oben angegeben, den fertiggestellten Elektrolyten alkalische und ammoniakalische Salze beifügt, sowie organische Säuren, insofern dieselben keine Einwirkung auf die Salze der zu fällenden Metalle ausüben.

Diejenigen Salze und Säuren, welche das Leitungsvermögen des Bades erhöhen, sind die folgenden, wobei bemerkt wird, dass die angegebenen Proportionen zeigen, in welchem Verhältnis diese Körper sich in 100 Teilen Glyzerin auflösen:

Natriumkarbonat .	98 Teile
Natriumborat . .	50 „
Ammoniumkarbonat	20 „
Ammoniumchlorid	20 „
Natriumbikarbonat	8 „
Kaliumhydrat . .	sehr grosse Löslichkeit,
Natriumhydrat . .	sehr grosse Löslichkeit,
Natriumchlorid .	20 Teile
Bariumchlorid . .	10 „
Borsäure	10 „
Natriumsulfid . .	gut löslich.

Durch diese Hinzufügung von Glycerin wird ein günstiger Einfluss auf die Zähigkeit und die Qualität des Niederschlages bezw. des galvanischen Ueberzuges ausgeübt in derselben Weise, wie das Hinzufugen von 5 bis 10 pCt. Schwefelsäure oder konzentrierter Salpetersäure zu dem aus Kupfersulfat bestehenden Elektrolyt von Nutzen ist, indem dadurch nicht nur die Leitungsfähigkeit des Bades erhöht, sondern ein ganz normaler, nicht brüchiger und nicht krystallinischer Niederschlag unter Anwendung von sehr schwachen Strömen und grossen Elektrodenflächen enthalten wird.

Natürlich ist die Zusammensetzung der Elektrolyte selbst ganz beliebig, und es kann dieselbe je nach dem Endresultat, welches man zu erzielen wünscht, verschiedentlich gewählt werden. Wesentlich ist nur der Ersatz des Wassers durch Glycerin. Ferner können wie bei gewöhnlichen Elektrolyten alle diejenigen Beimengungen und Hinzufugungen vorgenommen werden, welche die Resultate zu verbessern imstande sind.

Auch kann der Glycerinzusatz zu Hülfe gezogen werden, wenn es sich darum handelt, Elektrolyte zu bilden, welche dazu bestimmt sind, Niederschläge von Metalllegierungen zu ergeben. Beispielsweise um ein Elektrolyt zu erhalten, welches einen Messingniederschlag abzulagern imstande ist, mischt man ein Kupferbad mit einem Zinkbad, und es

varieren die gewählten Proportionen je nach der Zusammensetzung und der Metallfarbe, welche erwünscht ist. Genau so verfährt man, wenn es sich darum handelt, einen Niederschlag von Aluminium- oder Zinnbronze oder auch von Britanniametall zu erhalten. Endlich kann dasselbe Resultat erzielt werden, wenn man lösliche Anoden verwendet, die aus den Metalllegierungen bestehen, deren Niederschläge man zu erhalten wünscht.

Die mit Glycerin versetzten elektrolytischen Bäder werden in derselben Weise in Stand gehalten, wie die gewöhnlichen Bäder, und zwar wird zu diesem Zweck entweder ein Zusatz von aufgelösten Salzen vorgenommen, oder auch es werden metallene Anoden verwendet. Auch können die passenden Mineralien bezw. chemischen Produkte um die Anoden herum angeordnet werden, oder es kann ein Zusatz von Krystallen der betreffenden Metallsalze stattfinden. Man ersieht also, dass ein ebenso grosses Feld offen bleibt, wenn man die Elektrolyte unter Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel vornimmt, als wenn man in gewöhnlicher Weise verfährt, so dass es nicht erforderlich ist, auf die einzelnen Details der verschiedenen Manipulationen näher einzugehen.

DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROLYTISCHEN ZINKINDUSTRIE.

Der Erfolg der elektrolytischen Reinigung des Kupfers zog natürlich die Aufmerksamkeit der Elektriker und Chemiker auf die mögliche Anwendung ähnlicher Methoden zur Darstellung oder Reinigung anderer Metalle auf sich. Aber beim Zink war der Erfolg weit weniger günstig, als beim Kupfer, weil sein Wert geringer und die Frage nach reinem Zink eine sehr beschränkte ist. Auch wurde, wie die »Ztsch. f. B. u. Hutten-Ind.« in ihrem Bericht über den gegenwärtigen Stand der elektrolytischen Zinkindustrie sagt, nur in bestimmten Fällen der elektrolytische Prozess angewendet und das gewöhnliche Destillationsverfahren beinahe noch allgemein beibehalten.

Die bis jetzt angewendeten elektrolytischen Methoden scheinen auf die Behandlung der feuerfesten Erze und auf die Galvanisation beschränkt zu sein. Elektrolytische Prozesse bestehen hauptsächlich drei, der erste wird bei der Behandlung der Erze von Broken Hill (Neusüdwales) verwendet; diese Erze enthalten 30 Proz. Blei und 30 Proz. Zink, beide an Schwefel gebunden, und ausserdem noch 25 bis 30 Unzen Silber per Tonne. Die Gewinnung dieser drei Metalle durch die gewöhnliche metallurgische Verfahrungsweise ist der Kosten wegen beinahe unmöglich. Man versuchte daher zur Abscheidung des Zinkes die Methode von Ashcroft. Diese Methode wurde zuerst in Grays (Essex) angewendet, ist in Neusüdwales seit März 1897 im Betriebe und besteht in folgendem: das Erz wird zerkleinert, geröstet und durch eine Lösung von Chloreisen oder Eisenvitriol ausgelaugt, wobei das Zink in Lösung geht, während sich das Eisen als Oxyd niederschlägt. Der in der Kuve bleibende Rückstand, der das Blei und das Silber enthält, wird wie gewöhnlich behandelt.

Die ganz eisenfreie Zinklösung geht zuerst durch die Kathodenabteilung einer Reihe von elektrolytischen Zellen, wo sie $^1/_3$ ihres Zinkgehaltes als Metall abgiebt. Dann geht dieselbe Lösung in die Anodenabteilung des Systems, in deren erstem Drittel die Anoden von Eisen, in den übrigen von Kohle sind, es bildet sich also in dem ersten Drittel schwefligsaures Eisenoxydul, welches in den letzten in schwefelsaures verwandelt wird, um wieder zum Auslaugen der Erze zu dienen.

Nach den letzten Nachrichten soll sich aber diese Methode nicht bewähren, und es bietet die Beschaffung geeigneter Diaphragmen und die durch den Niederschlag des Eisenoxyds verursachten Unterbrechungen ihre zwei schwachen Punkte.

Der Prozess von Siemens-Halske ist im allgemeinen dem vorigen ähnlich, nur verwendet man zum Auslaugen der Erze verdünnte Schwefelsäure oder eine saure Lösung von Zinkvitriol. Die konzentrierte Lösung wird in einer durch eine dünne Holzwand in eine Anoden- und Kathodenabteilung geschiedenen Holzkuve elektrolysiert, wobei die Anoden von Blei und die

Kathoden von Zink sind. Sobald die Losung mehr als 10 Proz. freie Saure enthalt, kommt sie in die Auslaugekuven zuruck. Diese Methode wurde zuerst in Berlin im kleinen versucht und wird jetzt zu Illawarra von der »Smelting Company of Australia«, die mit einem Kapital von 10 000 000 M. arbeitet, angewendet, jedoch sind die bis jetzt erhaltenen Resultate noch nicht veröffentlicht worden. Der Prozess ist einfacher, als der von Ashcroft.

Ein Verfahren, welches die ökonomischen Schwierigkeiten der elektrolytischen Darstellung des Zinks nicht zu haben scheint, ist das von Dieffenbach, welches in Duisburg angewendet wird. Das behandelte Erz ist ein zinkhaltiger Pyrit aus dem Siegener Bezirke. Derselbe wird zuerst einer Röstung unterworfen und darauf durch eine Chlorzinklösung ausgelaugt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird in besonders dazu konstruierten Kuven elektrolysiert. Dieser Prozess wird schon längere Zeit angewendet und liefert monatlich 90 t Zink; da er sich hinreichend renticrte, so soll er jetzt in noch grösserem Massstabe betrieben werden.

Was die Galvanisation betrifft, so wird das Verfahren von Cowper-Coles jetzt von vier englischen Gesellschaften angewendet, dessen Patente von einem Syndikate erworben wurden. In Deutschland sind zwei industrielle Verwendungen, die von Alexander zu Rothenfelde und die von Richter zu Witkowitz. Die erstere wird charakterisiert durch die Natur des galvanischen Niederschlages, welcher nicht aus reinem Zink, sondern aus einer Legierung von diesem mit Aluminium und Magnesium besteht. Alle derartigen Verfahren beruhen darauf, dass das zu galvanisierende Objekt als Kathode in einem Bade von schwefelsaurem Zinkoxyd verwendet wird.

Die allen Methoden gemeinschaftliche Schwierigkeit ist die, dass das Zink sich stets in schwammigem Zustande niederzuschlagen bestrebt ist. Um einen homogenen, fest haftenden Niederschlag zu erhalten, muss man mit grösster Sorgfalt die Stärke des Stromes, die Zusammensetzung, den Säuregehalt und die Konzentrierung des Elektrolyten regeln; auch ist es unerlässlich, das Objekt speziell vorzubereiten, da dieses in Rucksicht auf den Kostenpunkt besonders wichtig ist.

Die Kosten der zur Niederschlagung einer Tonne Zink notigen elektrischen Energie, wenn eine Lösung von Zinkvitriol als Elektrolyt verwendet wird, bestimmen sich, wie folgt: die theoretische Energie ist 2619 elektrische Pferdekraftstunden; rechnet man eine solche zu M. 0,084 (Preis am Niagara und in Neuhausen), so macht dieses für eine Tonne M. 21,90. Bei der elektrolytischen Raffinierung des Kupfers ist der Nutzeffekt der elektrischen Energie ca. 33 Prozent, welcher beim Zink auch nicht überschritten wird. Unter diesen Umständen waren also die Kosten zur Darstellung einer Tonne Zink $\frac{21{,}90 \times 100}{33} =$ M. 66,40, bei Annahme von Wasserkraft. Fügt man zu dieser Summe noch die Kosten für Taglohn, Unterhaltung, Amortisation, Lizenz und Verwaltung, so bleibt theoretisch als Reingewinn wenig übrig.

REFERATE.

Die Pescetto-Akkumulatoren-Batterie. (The Electricial Review. 1899. 1118, 671.)

In der Associazione Electrotechnica machte vor einiger Zeit der italienische Leutnant Pescetto über die nach dem System Cruto hergestellten Polarisationsplatten Mitteilung. Er äussert sich dahin, dass die nach dem System Cruto verfertigte Platte der Société Italienne d'Electricité ihm als diejenige erscheine, welche den Strom am besten in das aktive Material leite und gleichzeitig durch die Saure weder angegriffen noch gelost werde. Die Platte zeigt viereckige vertiefte Felder, in deren Scheidewände mit einem Messer tiefe Einschnitte gemacht werden; in denselben sind Zacken befestigt, deren Spitzen nach der Mitte des Feldes gerichtet sind. Waren die Zacken aus Blei gefertigt, so widerstünden sie nicht der Einwirkung der Saure; deshalb verwendet man zweckmässiger Blei-Legierungen, die durch den Elektrolyten nicht zerfressen werden. Soweit die Ansicht Pescetto.

Dem gegenüber muss erwidert werden, dass man in der Praxis unmoglich Zacken und Einschnitte mit der Hand anbringen kann; ebensowenig giebt es eine Bleilegierung, welche dem Einflusse der Säuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure, Widerstand zu leisten vermochte. Im Gegenteil hat die Praxis bewiesen, dass sich zur Anode am besten reines Blei eignet. Ohne an Pescettos Angaben Kritik üben zu wollen,

möge ferner gesagt sein, dass die von ihm beobachtete Leistungsfähigkeit die Folge physikalischer Eigenschaften des verwendeten Materials ist, indem er dem Bleioxyd eine Masse, die er ulminsaures Ulmin nennt, hinzufügte. Dies Salz erhielt er durch Verbrennen von Zucker in verdünnter Schwefelsäure. Allerdings ist diese Masse wenig löslich, würde aber doch durch die Oxydationsfähigkeit der Schwefelsäure allmählich angegriffen werden. Diese Masse verleiht zwar der Platte hohe Dauerhaftigkeit und Elastizität, welche Pescetto zu dem Schluss führten, dass sie unlöslich sei. Aber gerade die Elastizität ist ein Beweis für das Vorhandensein physikalischer Eigenschaften, denn keine chemische Verbindung, welche Ulmin und Humin enthält, vermag der Oxydation durch Schwefelsäure zu widerstehen.

Jahrelange Versuche von Carmine Syracusa, einem Direktor der Cruto-Compagnie,

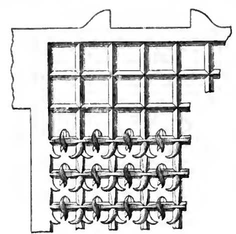


Fig. 56. Platte des Pescetto-Akkumulators.

beweisen, dass die Widerstandsfähigkeit der Platten von der Intensität der Ladung und Entladung abhängt, und zwar folgendermassen:

Pro Pfund-Platten:

Menge der Ladung in Ampères	Menge der Entladung in Ampères	Kapazität
0,90	2,09	11,8
0,90	3,90	10,8
4,54	2,09	6,0
4,54	3,90	5,45
9,09	2,09	3,18
9,09	3,90	3,09

Wir geben nachstehend ein weiteres Referat von noch einer anderen Quelle über diesen Akkumulator, damit sich unsere Leser ein besseres Urteil bilden können.

Neuer Akkumulator F. Pescetto. (L'Energie 1899. 7. 265.)

Die Platte dieses Akkumulators besteht aus einem Gitter, dessen Stäbe mit dem nicht der Formierung unterworfenen Bleirahmen ein Ganzes bilden und so eingeschnitten sind, dass die Zähne besitzen, welche dazu dienen, die aktive Masse in ihrer Lage festzuhalten. Die aktive Masse dieser Platten besteht aus Bleioxyden, welche mit einem Gemisch aus Zucker und Schwefelsäure unter entsprechendem Mischungsverhältnis verrieben wird. Die ca. ein Jahr andauernden Untersuchungen, welchen diese Type im Laboratorium der Société Cruto in Turin unterworfen wurde, haben folgende Resultate ergeben:

Ladestromstärke pro Kilogramm Elektroden-gewicht Ampere	Leistung pro Kilogramm Elektroden-gewicht Watt	Arbeit pro Kilogramm Elektroden-gewicht Wattstunden
2	4,6	26
	8,5	24
10	4,6	13
	8,5	12
20	4,6	7
	8,5	6,8

Elektrolytischer Stromunterbrecher von Wehnelt mit Wechselstrom betrieben. (Elektrot. Rdsch. 1899. V. — Vergl. den Aufsatz in voriger Nummer dieser Zeitschrift. Wir geben über diesen Aufsehen erregenden Unterbrecher zur besseren Orientierung unserer Leser nachstehend noch ein Referat, welches einige zu würdigende Punkte enthält.)

In einer der jüngsten Sitzungen des elektrotechnischen Vereines berichtete Herr Ingenieur L. Kallir über gemeinsam mit Herrn Ingenieur E. Eichberg gemachte Versuche, um Induktorien direkt an Wechselstromnetze anzuschliessen. Schaltet man eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte elektrolytische Zelle mit einer Elektrode von sehr kleiner Oberfläche, z. B. einer Platinspitze, und einer Elektrode grosser Oberfläche (Kohle- oder Bleiplatte) in den Kreis einer Gleichspannung, so tritt, wenn diese genügend hoch ist, an der kleinen Elektrode eine Lichterscheinung auf. Koch und Wullner haben nachgewiesen, dass hierbei der Strom intermittierend ist. Wehnelt hat gezeigt, dass die Unterbrechungen sehr plotzlich erfolgen, und dass die Frequenz derselben 200—1700 pro Sekunde ist, so dass eine solche Zelle als Stromunterbrecher für Induktorien verwendet werden kann. Es ist bekannt, dass ähnliche Lichterscheinungen, wie im Gleichstromkreis, auch im Wechselstromkreise auftreten und mit Rücksicht auf die hohe Frequenz der Unterbrechungen im Gleichstromkreise war zu erwarten, dass in der verhaltnismassig langen Zeit einer Halbperiode der Wechsel-E. M K. (z. B. 1/84 sec. als Zeit einer Halbperiode für das Netz der Internationalen Elektrizitats-Gesellschaft in Wien) sich ein ähnlicher Zustand wie im Gleichstromkreis ausbilden wird. Die Erwartungen bestatigten sich auch. Als die Primärwickelung einer Spule eines Rumkorff-Induktoriums unter Vorschaltung einer elektrolytischen Zelle der besprochenen Art an die Klemmen des Wechselstromnetzes angeschaltet wurde, traten zwischen den Klemmen (Spitzen) der Sekundarwickelung Funkenentladungen von derjenigen Lange auf, die mit dem Rumkorff'schen Induktorium bei Verwendung des Kondensators und Platinunterbrechers erzielt werden konnte. Einer weiteren Vergrosserung der Funkenlänge stand nur die Gefahr für die Isolation entgegen. Diese sehr befriedigenden Resultate beweisen die Richtigkeit der Annahme, dass der Stromverlauf nicht wie die Wechsel-E. M. K. sinusformig ist, sondern dass auch während einer Wechselstromhalbperiode plotzliche Unterbrechungen des Stromes auftreten.

Ueber die Art der Unterbrechungen kann noch kein abschliessendes Urteil gefällt werden. Aus einer stroboskopischen Untersuchung des Lichtes der Lichterscheinung in der Zelle sowohl als auch des Funkens im Sekundarkreise scheint hervorzugehen, dass der Stromdurchgang nur während eines gewissen Teiles der Periode erfolgt, wenn namlich die Spannung einen genugend hohen Wert erreicht hat. Es erscheinen namlich schwarze Flecken auf einer synchron rotierenden Scheibe sehr scharf begrenzt und gegen den weissen Teil der Scheibe viel dunkler als bei Beleuchtung durch einen Wechselstromlichtbogen.

Elektrochemische Ablösung des Kupfers von Eisen. (Elektrot. Rdsch. 1899 V.)

Die mit Kupfer oder Nickel plattierten oder galvanisierten Eisenabfalle werden in holzernen Bottichen oder Kasten in einer wasserigen Losung von salpetersaurem Natron einem elektrischen Strom unterworfen, indem der positive Pol mit den Abfällen als Anode oder der negative Pol mit einer Kohlenplatte als Kathode in Verbindung gebracht wird. Hierbei scheiden sich in kurzer Zeit die Metallautlagen Nickel, oder Kupfer oder Legierungen dieser, als Metallhydroxyde aus. Die Metallauflagen werden durch den elektrischen Strom in Metallnitrate zersetzt, welche durch das gleichzeitig gebildete Aetznatron sofort in Hydroxyde verwandelt werden und als solche in der Flüssigkeit enthalten sind, wahrend am negativen Pol Wasserstoffentwickelung stattfindet. Der Vorgang findet z. B. bei Kupfer nach folgender chemischen Formel statt:

$$Cu + 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O = CuN_2O_6 + 2\,NaOH + 2H.$$

Sobald genügende Mengen Metallhydroxyde in dem Bade enthalten sind, werden dieselben durch geeignete Vorrichtungen filtriert. Die Die hierbei erhältliche Salpeterlosung findet von neuem gleiche Verwendung. Die Hydroxyde werden in bekannter Weise getrocknet, gebrannt und zu Metall reduziert oder geschmolzen.

Die Spannung des bei dem Verfahren anzuwendenden elektrischen Stromes muss weniger als 2 Volt betragen und die Stromstarke muss im Verhältnis zum Flacheninhalt der Angriffsfläche der Metallabfalle gehalten werden. Bei Erfullung dieser Bedingungen bleibt Eisen von der Auflosung bewahrt, wahrend Nickel oder Kupfer oder deren Legierungen sich leicht in Oxydhydrate umsetzen.

Ueberziehen von Aluminium mit Silber, Gold, Kupfer und Nickel. Lanseigne u. Leblanc (Journ. de Pharm. et de Chimie IX. 77).

Die Aluminiumgegenstande reinigt man zuvor mit einer verdünnten Natron- oder Kalilauge oder auch mit verdünnter Salzsaure (1 : 10) und wascht sie hierauf mit Wasser gut ab. Mit folgenden Badern erzielten Verfasser gute Resultate:

Silber.	Silbernitrat	20	gr
	Kaliumcyanid	40	»
	Natriumphosphat	40	»
	Wasser destilliert	1000	»
Gold.	Goldchlorid	40	»
	Kaliumcyanid	40	»
	Natriumphosphat	40	»
	Wasser, destilliert	2000	»
Kupfer.	Kupfercyanid	300	»
	Kaliumcyanid	450	»
	Natriumphosphat	450	»
	Wasser, destilliert	5000	»
Nickel.	Nickelchlorid	70	»
	Natriumphosphat	70	»
	Wasser, destilliert	1000	»

Die Bader werden auf 60 bis 70° C. erhitzt und auf dieser Temperatur erhalten. Ausserdem ist es notig, dass die Anoden aus demselben Metalle bestehen, das im Bade gelost enthalten ist.

Die neuen Fulmen-Akkumulatoren. (Elektrot. Anz.)

Die Fahrzeuge, welche an dem internationalen Wettbewerb in Frankreich teilgenommen hatten,

waren ausschliesslich mit Fulmen-Akkumulatoren, welche besonders für Traktionszwecke konstruiert worden waren, versehen.

Die Durchführungen der Elektroden durch die Gefässdeckel sind mit Weichgummi abgedichtet und die 4 mm starken Platten stehen auf Weichgummi. Die Grossen der Einzelteile sind in nachstehender Tabelle enthalten:

		Typen			
		B_{13}	B_{15}	B_{17}	B_{21}
Anzahl	der Platten	13	15	17	21
	der positiven	6	7	8	10
Gefäss	Aeussere Länge . cm	12	13,5	15	18
	» Breite. . »	11,3	11,3	11,3	11,3
	» Hohe. . »	29	29	29	29
Platten	Breite . . . . . »	10	10	10	10
	Hohe . . . . . »	18	18	18	18
	Oberfläche (2fach). dm²	3,6	3,6	3,6	3,6
	Gesamte positive Oberfläche einer Zelle . . . . »	21,6	25,2	28,8	36
Gewichte	Platten einer Zelle. . .	5600	6450	7300	9000
	Platte, Flüssigkeit und Gefäss einer Zelle . .	8000	9200	10400	12800
	Platten, Flüssigkeit, Gefäss (44 Zellen) . . .	352	404,8	457,6	563,2

Nach Messungen von **Hospitalier** ist das Gewicht der feuchten Platten:

	Positive Platte	Negative Platte
Träger . . .	135 g	135 g
Wirksame Masse	340 »	255 »
Gesamtgewicht	475 »	390 »

Die Entladungsdauer beträgt 5 Stunden, die Stromdichte ist daher 1 Ampère pro dm² Gesamtoberfläche der positiven Platten oder 4 Ampère pro kg Elektrodengewicht. Nachstehende Tabelle enthält samtliche Werte.

Werthe der Fulmen-Akkumulatoren B bei fünfstündiger Entladungsdauer.

		Typen			
		B_{13}	B_{15}	B_{17}	B_{21}
Normale Stromentnahme in Ampère pro	dm² positiver Oberfläche . .	1	1	1	1
	positive Platte .	3,6	3,6	3,6	3,6
	kg der Zelle. .	2,7	2,7	2,7	2,7
	Zelle	21,6	25,2	28,8	36
Spannungs-Unterschied pro Zelle in Volt		1,9	1,9	1,9	1,9
Normale Leistung in Watt pro	kg Plattengewicht	7,2	7,2	7,2	7,2
	kg der Zelle .	5,1	5,1	5,1	5,1
	Zelle	41	47	54	68
	44 Zellen. . .	1804	2068	2376	2992
Kapazität in Ampèrestunden pro	kg der Platte .	18,5	18,5	18,5	18,5
	kg der Zelle .	13	13	13	13
	Zelle	104	116,6	134,2	166,4
	44 Zellen. . .	36	36	36	36
Arbeit in Wattstunden pro	kg der Zelle .	25	25	25	25
	Zelle	200	230	260	3
	44 Zellen. . .	8800	10 120	11 144	14 080
Arbeit in Pferdekraftstunden pro	44 Zellen. . .	11,95	13,75	15,14	19,13
Gewicht pro Kilowatt	an Platten . .	140	140	140	140
	an Zellen . .	200	200	200	200
Gewicht pro Kilowattstunde	an Platten . .	28	28	28	28
	an Zellen . .	40	40	40	40
Gewicht pro Pferdekraftstunde	an Platten . .	20,6	20,6	20,6	20,6
	an Zellen . .	29,4	29,4	29,4	29,4

Die Fulmen-Akkumulatoren bestanden nach dem System Tommasi zuerst aus einfachen von Masse umgebenen Hartbleigittern in perforierten Celluloidtaschen, als Gefässe dienten Celluloidkästen. Es ist von Interesse zu beobachten, dass sowohl die Celluloidtaschen wie Celluloidgefässe gänzlich aufgegeben worden sind, letztere wegen ihrer leichten Entzündlichkeit.

Die Aussichten des elektrolytischen Verfahrens Say-Gramme. (Ztschr. Elt. Wien. 1899. 4. 92 n. d. Pol. u. Mgd. Ztg.)

In einer der letzten Sitzungen des Sächsisch-Thüringischen Zweigvereines für Zucker-Industrie wurde auch über das elektrolytische Saftreinigungsverfahren Say-Gramme berichtet. Nach Ansicht des Vortragenden scheinen die in der Zuckerfabrik Piesdorf (Preussen) im vorigen Monate angestellten Versuche die voraussichtliche Brauchbarkeit des Verfahrens für die Rübenzucker-Industrie ergeben zu haben. In der genannten Zuckerfabrik soll von Mitte dieses Monates ab mit einer zurückbehaltenen Rübenmenge ein mehrwochentlicher Vollbetrieb durchgeführt werden und man hofft dann noch in diesem Winter Betriebsergebnisse veröffentlichen zu können. Da ähnliche Versuche auch in anderen Ländern im Zuge sind, wird das über dem Verfahren, namentlich in Bezug auf seine praktische Bewährung, noch immer schwebende Dunkel wohl in nicht ferner Frist aufgehellt werden. Gesetzt den Fall, dass sich die Brauchbarkeit des Verfahrens mit Sicherheit herausstellen sollte, so wird seine Einführung ganz wesentlich von den seitens der Patentinhaber zu stellenden Bedingungen abhängen. Allzu hohen Forderungen gegenüber würden die Fabrikanten sicherlich sich nicht entschliessen, die mit der Einführung eines neuen Verfahrens immerhin verbundenen Mühen und Gefahren auf sich zu nehmen. Für Deutschland liegen die Bedingungen der Bankgruppe, welche die Finanzierung des Verfahrens in Angriff genommen hat, noch nicht vor, während sie für Russland, wie eingangs angedeutet, bereits Mitte vorigen Jahres veröffentlicht worden sind.

Damals wurde von den russischen Fabriken die Zahlung von 25 % des Betrages der maschinellen Einrichtung (84.000 Rubel für eine auf die Verarbeitung von täglich 280 t Rüben eingerichtete Fabrik) und für fünf Jahre die Entrichtung einer Jahreszahlung von 1.25 Rubel für die Tonne verarbeiteter Rüben verlangt, so dass der Fabrikant nach Ablauf dieser fünf Jahre von Zahlungen und Schuldverpflichtungen befreit sein würde. Die russischen Zuckerindustriellen sind auf diese Bedingungen vorerst noch nicht eingegangen; sie verlangten zunächst den Nachweis der praktischen Bewährung des Verfahrens, worauf dann ein russischer Sachverständiger von den Patentinhabern eingeladen wurde, den Betrieb in einer egyptischen oder in einer belgischen Fabrik, welche mit dem Say-Gramme'schen Verfahren arbeiten, zu besichtigen. Ein Vertreter der Patentinhaber hatte damals in einer Sitzung des Kiewer Zweigvereines der russischen technischen Gesellschaft die Ziele und Leistungen des Say-Gramme'schen Verfahrens wie folgt dargestellt: Es wurde durch die Elektrolyse ein fast farbloser Saft mit einer Reinheit von 96° des Reinheits-Koëffizienten gewonnen. Es sei sogar eine Reinigung bis zu 97 bis 99° erreichbar, wenn man aber mehr als 96° erreichen wolle, würde ein allzu grosser Kraftverbrauch erforderlich sein. Die Reinigung mit Kalk werde vollständig beseitigt; Saturationskessel, Filterpressen und Kalköfen würden überflüssig, so dass die Fabriken ein total verändertes Gepräge erhalten. Der Arbeiterbedarf vermindere sich auf ein Drittel. Ferner würden durch Verminderung der Melassemenge aus der Tonne Rüben 15 bis 18 kg weissen Zuckers mehr gewonnen als bisher. Auf jeden Fall würde die Einführung des Say-Gramme'schen Verfahrens mit einer tief eingreifenden technischen Umwälzung gleichbedeutend sein.

Quecksilber — Zink- und Quecksilber — Cadmium-Elemente als Spannungsnormale. (Zeitschr. Elt. Wien. 1899. 69.)

Im Laufe der letzten Jahre haben die Normal-Elemente für Prazisions-Messungen in der Elektrotechnik eine immer höhere Bedeutung gewonnen. Dieselben bieten ein bequemes und sicheres Mittel, die Einheit der Stromstärke indirekt festzuhalten, so dass man nur in den seltensten Fällen das Silbervoltameter benützen muss. Als Normal-Elemente sind zu den Clark-Elementen die von Weston angegebenen Cadmium-Elemente hinzugekommen.

Durch Benützung beider Arten von Elementen nebeneinander erhält man mehr als die doppelte Sicherheit, weil man ausser der Konstans der beiden Arten von Elementen auch die Konstans des Verhältnisses derselben prüfen kann. Bleibt ausser den Differenzen zwischen den Elementen einer Gattung auch dieses Verhältnis unveränderlich, so kann man auch ohne Zuhilfenahme des Silbervoltameters mit grosser Sicherheit annehmen, dass die Elemente selbst konstant geblieben sind. Von dieser Ueberlegung ausgehend, haben W. Jäger und K. Kahle in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg eine Anzahl von Clark- und Cadmium-Elementen verschiedenen Alters öfters gemessen („Z. f. Instrumentenk." S. 161).

Einwurfsfreie Elemente lassen sich nur herstellen, wenn die gesamte Oberfläche der Elektroden für alle Temperaturen von einer konzentrierten und neutralen Lösung des Elektrolyten umgeben ist. Der negative Pol des Clark-Elementes besteht aus 10—15 % Zink-Amalgam. Ueber dem Amalgam befindet sich eine Schicht zerkleinerter Krystalle von Zinksulfat. Der positive Pol wird von metallischem Quecksilber gebildet; darüber befindet sich eine Schicht einer breiartigen Paste, die durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat (Hg_2SO_4), etwas Quecksilber und Zinksulfatkrystallen mit einer konzentrirten Lösung von Zinksulfat bergestellt wird. Der übrige Teil des Gefässes wird mit gesättigter Zinksulfat-

lösung gefüllt. Soll das Element versandfähig sein, so tritt an Stelle des Quecksilbers eine amalgamierte Platinelektrode und an Stelle der Zinksulfatlösung oben genannte Paste.

Für die Zusammensetzung der benutzten Cadmium-Elemente gelten im wesentlichen dieselben Vorschriften; es tritt nur an Stelle des Zinks das Cadmium.

Um ein Urteil über die Konstans und Reproduzierbarkeit zu gewinnen, wurden von Zeit zu Zeit Vergleichungen zwischen älteren und neueren Elementen vorgenommen. Die zu vergleichenden Elemente wurden gegeneinander geschaltet und die geringe Differenz der E. M. K. mittelst einer Kompensationsbrücke gemessen, bei welcher 2 mm Drahtlänge etwa 0·01 Millivolt entsprach. Die Abweichungen von Clark-Elementen, deren Herstellungszeit bis zu sechs Jahren auseinander liegt, betrugen nicht mehr als 0·1 Millivolt vom Mittelwert. Es scheint, dass die neu hergestellten Elemente etwas höhere Werte als die älteren besitzen.

Die Vergleichung der beiden Arten von Elementen untereinander wurde mit Hilfe eines Feussner'schen Kompensations-Apparates ausgeführt, dessen Widerstände öfter verglichen wurden. Bei konstanter Stromstärke wurde derjenige Widerstand bestimmt, durch dessen Endspannung die E. M. K. der Elemente kompensiert war. Um verschiedene Versuchsbedingungen zu schaffen, wurden auch mehrere Elemente derselben Sorte hintereinander geschaltet, so dass die Summe der Spannungen für beide Sorten von Elementen annähernd gleiche Grösse hatte. Aus diesen Versuchen ergiebt sich für das

Clark-Element 1·4328 int. V bei 15° C.
Cadmium-Element 1.0176 „ V „ 20° C.

Die Formel zur Berechnung der E. M. K. des Clark-Elements für verschiedene Temperaturen lautet: $E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t-15) - 0.000007\,(t-15)^2$ int. V

und die für das Cadmium-Element:

$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000038\,(t-20) - 0{\cdot}00000065\,(t-20)^2$ int. V.

Dr. R.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Elektrischer Lötapparat. — Albert Hirsch in Berlin. — D. R. P. 101 328.

Bei diesem Apparat zum Löten und Schweissen mittelst durch Winkelstellung der Elektroden ohne Magneten erzeugten elektrischen Spitzflammbogens ist die Reguliervorrichtung zum Nähern und Entfernen der Kohlenelektroden in einem flachen Gehäuse untergebracht, das leicht unter dem Arm festzuhalten ist, so dass der Lötende beide Hände für die Arbeit frei hat.

Verfahren zur Darstellung von pulverförmigem Metall. — Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard in Paris. — D. R. P. 101 375. (Zusatz zum Patente No. 89 062).

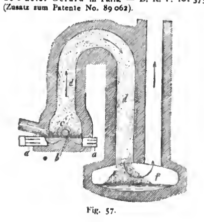


Fig. 57.

Statt wie nach dem Hauptpatent das geschmolzene, zu zerstäubende Metall zwischen Elektroden hindurchfallen zu lassen, wird das geschmolzene Metall in einen Behälter eingelassen, in dessen Wandungen gekühlte Elektroden *aa* angeordnet sind. Die hochgradige Ueberhitzung des Metalles wird durch eine Querschnittsverengung bei *b* bewirkt, und das siedende Metall mittelst durch Düse *c* eingeführten Gebläsewindes in den Kanal *d* mit fortgerissen und in dem Sammelraum *f* gesammelt.

Graphitrheostat mit dünner Widerstandsschicht und Metallblöcken als Schleiffläche. — W. A. Hirschmann in Berlin. — D. R. P. 101 460.

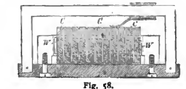


Fig. 58.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Ausgestaltung von Graphitrheostaten, bei welchen der Widerstand



Fig. 59.

durch eine dünne, auf einer Isolierplatte aufgetragene Graphitschicht gebildet wird. Es wird die zur Stromabnahme dienende Schleiffläche für die Bürste von einer Anzahl gegen einander isolierter Metallblöcke *C* gebildet, welche durch eine von ihnen isolierte Metallschiene *P* fest auf die Graphitschicht *W* gepresst und gegen einander in bestimmter Lage gehalten werden.

Isolierkörper für elektrische Oefen. — Aluminium-Industrie-Aktien Gesellschaft in Neuhausen, Schweiz. — D. R. P. 101 505.

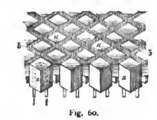


Fig. 60.

Das die Isoliermasse für elektrische Oefen bildende nicht leitende Material *b* ist von kühlbaren elektrischen Leitern *a*, die mit einander nicht in Verbindung stehen, durchsetzt.

Elektrischer Ofen, insbesondere zur Herstellung von Carbid. — Jeannot Walters Kenevel in Chicago, Charles Answorth Spofford in New-York und Josiah Havard Mead in Brooklyn. — D. R. P. 101 608.

Die beiden Elektroden des Ofens werden durch zwei mit den Stromleitungen verbundene, in wagerechter Ebene parallel neben einander angeordnete drehbare Walzen gebildet. Dieselben werden während des Betriebes gegen einander in Drehung versetzt. Durch ihre Bewegung wird das oben eingefüllte Reaktionsgemenge (Kohle und Calciumoxyd) durch den schmalen, zwischen beiden Walzen befindlichen Spalt geführt und hier durch den elektrischen Strom geschmolzen bezw. in Carbid umgewandelt.

Elektrischer Schmelzofen. — Francis Jarvis Patten in New-York. — D. R. P. 101 690.

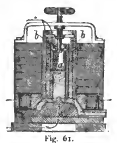


Fig. 61.

Der eine Ausführungsform des Pat. No. 78 237 bildende elektrische Ofen besitzt zwei in einander angeordnete röhrenförmige Elektroden *a* und *b*, die mit der negativen Bodenelektrode *d* zwei Lichtbogen bilden. Beide Lichtbogen drehen sich unter Einwirkung des durch Pat. No. 78 237 patentierten magnetischen Drehfeldes im Kreise und bewirken dadurch ein schnelles und gleichmässiges Schmelzen des Schmelzgutes.

Elektrischer Ofen für Widerstandserhitzung. — »Volta«, Société anonyme Suisse de l'Industrie électro-chimique in Genf. — D. R. P. 101 757.

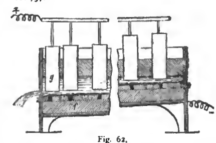


Fig. 62.

Die Sohle des Ofens wird durch eine Elektrode gebildet, die aus Kohleplatten *e* und Kohleblöcken *f* besteht. Die Kohleblöcke *f* sind unter den oberen Elektroden *g* angeordnet.

Vorrichtung zum Laden von Sammelbatterien mit einem über die zwei Hälften der Batterie verzweigten Wechselstrom. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. — D. R. P. 101 827. (Zusatz zum Patente No. 94 671.)

Die die Schaltung bewirkenden Elektromagneten liegen nicht mehr im Nebenschluss des Wechselstromkreises, sondern in dem des Gleichstromkreises, so dass ein Warmwerden der Magnete verhütet und die Kraft der Magnete gesteigert wird.

Elektrischer Ofen. — Société des carbures métalliques in Paris. — D. R. P. 101 832.

Um die Abnutzung der Kohlenelektroden bei elektrischen Oefen möglichst herabzusetzen, sind beide Elektroden derartig in der Sohle des Ofens angeordnet, dass sie während der ganzen Dauer des Betriebes durch das geschmolzene Schmelzgut, welches vom Strom durchflossen wird, bedeckt sind und somit mit oxydierenden Gasen oder Stoffen nicht in Berührung kommen können.

Verfahren zur Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke. — Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., in Berlin-Essen a. d. R. — D. R. P. 102 200.

Die Kohlen werden in einem Gemisch von Oxyden, Sulfiden oder Salzen einerseits mit zerkleinertem Aluminium, Magnesium, Carbiden oder Gemischen dieser Körper andererseits eingebettet. Dieses Gemisch wird dann nach dem durch das Patent No. 97 585 (vgl. Bd. 19, S. 571) bekannt gewordenen Verfahren zur Reaktion gebracht.

Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten mit innerhalb von Heizrohren angeordneten Elektroden. — Jouchim Sirotkin in Kiselewka, Gouvernement Kiew, Russland. — D. R. P. 102 007.

Die Elektroden sind im Innern von stehenden Heizrohren angeordnet. Bei einer Ausführungsform besteht die eine der im Innern der stehenden Heizrohre *F* an-

geordneten Elektroden aus einem anderen Rohr *H* und die andere Elektrode aus einem in dieses Rohr eingeschobenen Stabe *L*. Die zu behandelnde Flüssigkeit, insbesondere Zuckerlösung, durchströmt die Heizrohre *F*,

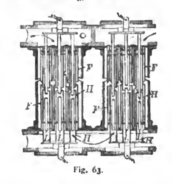


Fig. 63.

von denen immer mehrere zu einer Gruppe vereinigt sind, abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben. Durch die geringen Zwischenräume zwischen den Elektroden und durch die Anwärmung des Elektrolyten soll eine bessere Ausnutzung des elektrischen Stromes stattfinden.

Schutzwände mit Gasabzugsschloten für Sammlerelektroden. — Oskar Helmes in Hildesheim. — D. R. P. 102 237.

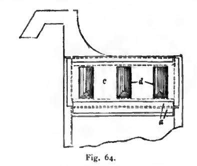


Fig. 64.

Die Querleisten des Elektrodenrahmens sind mit Falzen *a* versehen, welche zum Festhalten der Schutzwände *c* dienen. Letztere sind mit Ausbuchtungen *d* versehen, welche ein bequemes Entweichen der Gase ermöglichen und gleichzeitig das Herausfallen der wirksamen Masse aus der Elektrode verhindern.

Ladungsmelder für Sammelbatterien. — Ludwig Strasser in Hagen i. W. — D. R. P. 102 284.

Eine stets geladen gehaltene Polarisationsbatterie wird der zu ladenden Batterie oder einem oder mehreren der Elemente derselben während der Ladung parallel geschaltet. Durch geeignete Vorrichtungen wird dann der Zeitpunkt kenntlich gemacht, zu welchem die die beiden Batterien durchfliessenden Stromstärken umgekehrt proportional dem inneren Widerstand beider Batterien geworden sind.

Einrichtung zur Verhütung des Ueberladens von Sammlerbatterien. — Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft in Berlin. — D. R. P. 102 337.

Um den Strom einer Sammlerbatterie in dem Augenblick der Vollendung der Ladung oder Entladung abzuschneiden, wird eine oder werden mehrere galvanische Zellen mit der Batterie in Hintereinanderschaltung verbunden. Die eine Elektrode jeder Zelle besteht aus einer Aluminiumplatte, die andere aus irgend einer metallisch leitenden Substanz, während der Elektrolyt entweder ein durch den Strom ausfällbares Metall oder irgend welche Ionen als Depolarisator enthält, die beim Stromdurchgang in umkehrbarer Weise ihre Wertigkeit ändern.

Galvanische Batterie. — Jules Cerpaux und Amedée Wilbaux in Brüssel. — D. R. P. 102 456.

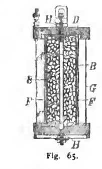


Fig. 65.

Der mit Schraubengewinde versehene Kupferstab *A* ist von Graphitstücken umgeben, welche von einem Kupferhügel *B* und einer diesen umgebenden Hülle *F* aus Hanfgewebe u. dgl. zusammengehalten werden. Die so hergestellte negative Elektrode wird von einem die positive Elektrode bildenden geschlitzten Zinkzylinder *G* eingeschlossen. Aus Isolierstoff hergestellte, mit Nuten versehene Scheiben *C D* bilden Boden und Deckel der Batterie und werden durch die Muttern *H* gegen die Enden des Kupferbügels *B* und Zinkzylinders *G* gepresst. Die so hergestellte Batterie wird durch Eintauchen in Fluss-, See- oder Meerwasser in Betrieb gesetzt. Sie kann zum Entfernen von im Wasser aufgelösten, beim Betriebe der Batterie in anlösliche Verbindungen sich umsetzenden Salzen benutzt werden.

Sammlerelektrode. — Ernst Merian in Brüssel. — D. R. P. 102 457.

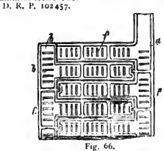


Fig. 66.

Der Wasserträger besteht, um ein Werfen der Elektrode zu verhindern, aus den beiden fingerartig in

einandergreifenden Teilen *a* und *b*, welche mit Durchbrechungen *f* und schräg unterschnittenen Rändern zum besseren Halten der wirksamen Masse versehen sind.

Apparat zur Erzeugung von Ozon. — Henry Abraham & Louis Marmier in Paris. — D. R. P. 102629.

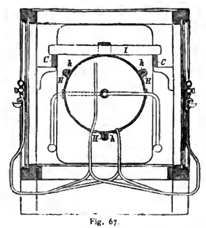


Fig. 67.

Die Herstellung von Ozon durch funkenlose elektrische Entladung erfordert zwei Arten von Apparaten: 1. die eigentlichen Ozonerreger und 2. die verschiedenen elektrischen Apparate. Nach der vorliegenden Anordnung der elektrischen Apparate wird dafür gesorgt, dass die Thätigkeit des Ozonerregers sich bei einer genau gleichmässigen Potentialdifferenz vollzieht, wodurch ein Durchschlagen der dielektrischen Platten vermieden wird. Der Ozonerreger besteht aus in parallelen Ebenen zu einander angeordneten Elementen. Die Elektroden werden parallel zu den dielektrischen Platten befestigt, z. B. mittelst der Schrauben *k*, welche durch die Ansätze *H* hindurchgehen und sich gegen die dielektrischen Platten legen. Sie werden von den isolierenden Querträgern *I* und *C* getragen und durch einen Wasserstrom, welcher, da sie hohl sind, durch sie hindurchfliessen kann, gekühlt. Das System der verschiedenen elektrischen Apparate ist durch einen Deflagrator vervollständigt und unterscheidet sich hierdurch von den allgemein üblichen.

Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — Augustus John Marquand in Cardiff. — D. R. P. 102635.

Die rost- und gitterartigen oder geriefelten Bleiplatten werden, bevor durch Behandlung mit Schwefel in der Hitze auf ihrer Oberfläche die wirksame Schicht erzeugt wird, an den Stellen, die bei der fertigen Elektrode nicht von wirksamer Masse bedeckt sind, mit einem Ueberzuge von Email, Asbest und dergleichen versehen, welcher der Schmelztemperatur des Bleies widersteht.

Doppelelektrode für Sammler. — Alberto Trichelhorn in Buenos-Ayres. — D. R. P. 102636.

Der aus Isoliermaterial hergestellte Wasserträger *a* ist auf beiden Seiten mit die wirksame Masse haltenden, an ihren Enden durch Streifen gleicher Art verbundenen Metallstreifen *d* versehen. Letztere sind entweder in Nuten *c* des Wasserträgers eingekittet oder

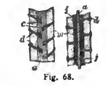


Fig. 68.

in eine auf beide Seiten desselben aufgetragene Schicht *j* von später erhärtendem Stoffe eingedrückt.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — The Porous Accumulator Company Limited in London. — D. R. P. 102637.

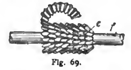


Fig. 69.

Ein von einem Metallrohr auf der Drehbank abgedrehter Spahn *e* wird spiralförmig auf einen Stab *f* gewickelt, worauf mehrere solcher Stäbe in einem Rahmen befestigt werden. Um einen genügenden Abstand der einzelnen Windungen von einander zu sichern, kann der Spahn gekräuselt werden. Dies geschieht dadurch, dass beim Abdrehen des Spanes die Umlaufsgeschwindigkeit des Metallrohres grösser als die Umlaufsgeschwindigkeit der den Span aufwickelnden Spindel ist, wodurch eine Stauchung des Spanes eintritt.

Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — John Gustaf Adolf Rhodin in Eccles b. Manchester, County of Lancaster. — D. R. P. 102774.

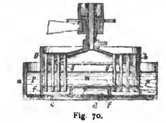


Fig. 70.

Der Apparat besteht aus einem oben offenen, zur Aufnahme des Quecksilbers *d* dienenden Gefässe *a* und einem in das Quecksilber eintauchenden, kleineren Gefässe *b*, dessen Boden durch Rohrstutzen *f* unterbrochen ist, durch welche die Anoden *g* hindurchgeführt sind, ohne dass sie jedoch mit der Quecksilberschicht in Berührung kommen. Das Gefäss *b*, das den Elektrolyten *n* enthält, wird während der Elektrolyse in langsame Umdrehung versetzt, wodurch das innerhalb der einzelnen Rohrstutzen *f* entstandene Amalgam mit dem übrigen Quecksilber innig gemischt und weiterhin mit dem Wasser *p* des äusseren Gefässes *a* in innige Berührung gebracht wird. Damit das Quecksilber selbst

an der Umdrehung verhindert wird, ist der Boden des äusseren Gefässes mit radialen Rippen oder Erhöhungen *e* ausgestattet.

Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. — Herman Lewis Hartenstein in Belleire, Grafschaft Belmont, Staat Ohio, V. St. A. — D. R. P. 102820.

Man stellt Calciumcarbid her, indem man in erhitzten Kalk kohlenstoffhaltiges Material einpresst, wobei diese Masse der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist. Der zur Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Apparat besteht aus einer zum Calciniren des Kalksteins dienenden Kammer, unter welcher eine zeitweilig abschliessbare, ev. auswechselbare Schmelzkammer mit Elektroden in den Wänden und Zuleitungsröhren für das unter Druck eingeführte kohlenstoffhaltige Material angeordnet ist

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Beckert, Theodor, Direktor der Königlichen Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg. **Anton von Kerpely's Bericht über die Fortschritte der Eisen-Hütten-Technik im Jahre 1894.** Neue Folge. 11. Jahrgang. Mit 176 Abbildungen im Text. Leipzig 1899. Verlag von Arthur Felix. Preis Mk. 12,—.

In dem vorliegenden Werke sind die sämtlichen Fortschritte der Eisen-Hütten-Technik des Jahres 1894 in übersichtlicher Reihenfolge und in einer Anordnung zusammengestellt, die das Aufsuchen und das Studium sehr erleichtert. Die Litteratur ist im ausgedehntesten Massstabe benutzt und es empfiehlt sich das Werk hierdurch, sowie durch seine gediegene Ausstattung.

Liesegang, Raph. Ed., Elektrolyse von Gallerten und ähnliche Untersuchungen. Düsseldorf 1899. Ed. Liesegangs Verlag.

Das Werk giebt die Resultate von Untersuchungen wieder, welche, wie der Verfasser ausspricht, eigentlich einer viel weiteren Durchführung bedurft hätten und dieselbe sollen andere zur Aufnahme von Forschungen über dieses interessante Gebiet anregen.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technische Repertorien. Uebersichtlicher Bericht über die nächsten Erfindungen, Fortschritte und Verfasser auf den Gebieten der technischen industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate. 37. Jahrgang 1899. Berlin 1899. G. Gärtners Verlagsbuchhandlung. Hurmann Hayfelder.

Schon seit Jahren ist das vorliegende Repertorium in Fachkreisen rühmlichst bekannt. Die nunmehr erschienene neue Folge reiht sich ihren Vorgängerinnen in jeder Hinsicht würdig an, und es sind in derselben alle irgendwie bemerkenswerten Veröffentlichungen auf den Gebieten der chemisch-technischen Litteratur berücksichtigt.

Wüllner, Adolf, Lehrbuch der Experimental-Physik. 4. Band. Erster Halbband: Die Lehre von der Strahlung. Mit 147 in den Text gedruckten Abbildungen und Figuren und einer Tafel. Leipzig 1899. Druck und Verlag von B. G. Teubner. Preis Mk. 7,—.

Der vorliegende Halbband verhandelt die Lehre von der Strahlung und zwar zunächst die Theorien über dieselbe sowie die Reflektion, die Brechung, die Dispersion, die Abberration u. s. w. des Lichtes. An diese schliessen sich die Emission mit einer ausführlichen Abhandlung über die Spektral-Analyse sowie über die Fluorescenz, Phosphorescenz und die chemische Wirkung des Lichtes. Im Anschluss hieran ist noch die physiologische Optik abgehandelt.

Gleich den bereits erschienenen Bänden zeichnet sich auch dieser durch Klarheit und Uebersichtlichkeit der Darstellung, sowie durch eine präcise Diktion und vorzügliche Ausstattung aus.

Wir werden nach Erscheinen des ganzen Bandes nochmals ausführlich auf denselben zurückkommen.

Erdmann, Professor Dr. H. Einleitung zur Darstellung chemischer Präparate. Ein Leitfaden für den praktischen Unterricht in der anorganischen Chemie. Zweite Auflage mit 15 Abbildungen im Text. Frankfort a. M. 1899. Verlag von H. Bechhold.

Adressbuch für die Calciumcarbid- und Acetylen-Industrie und verwandten Berufszweige. Herausgegeben von der Geschäftsstelle der Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation und Acetylen-Beleuchtung 1899. Berlin-Schöneberg. Leopold Toporski (Arnim Tenners Nachfl.) Techn. Verlag.

PERSONALIA.

Mitte Juli starb zu Nürnberg unser geschätzter Mitarbeiter, Herr Dr. Albert Lessing. Wenn durch irgend Jemand, so ist durch ihn die elektrochemische Grossindustrie in hervorragendster Weise gefördert worden. Seine Leistungen auf dem Gebiete der Herstellung der Kohlenelektroden, dieses wichtigen Hilfsmittels des Elektrochemikers, sind zu bekannt, als dass wir noch Worte über dieselben zu verlieren brauchten. Unserer Zeitschrift war er stets ein treuer Freund und wir werden ihm immer ein ehrendes Andenken bewahren!

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. S. 11618. Polklemme für elektrische Batterien. — Sächsische Akkumulatorenwerke System Marschner, Dresden, Rosenstrasse 105/107.

Kl. 21. R. 11970. Wasserspülung, bei Zweiflüssigkeitsbatterien. — Walter Rowbotham, London; Vertr.: O. Krueger u. H. Heimann, Berlin, Dorotheenstr. 31.

Kl. 21. R. 12802. Elektrodenplatte für elektrische Sammler; 2. Zus. z. Pat. 89515. — Paul Ribbe, Charlottenburg, Grolmanstr. 30.

Kl. 21. G. 12995. Verfahren zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit von elektrischen Akkumulatoren. — Paul Gadot, Paris, Rue de Chatellier 3; Vertr.: E. W. Hopkins, Berlin, an der Stadtbahn 24.

Kl. 21. W. 14730. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Dr. Arthur Wehnelt, Charlottenburg.

Kl. 75. M. 15920. Ein zur Aufnahme von Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen. — Octavius March, 53 Victoria Street, Westminster, London; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Kl. 1. M. 16033. Verfahren der elektromagnetischen Aufbereitung zur gleichzeitigen Trennung mehrerer Stoffe von verschiedener magnetischer Erregbarkeit. — Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, Mechernich.

Kl. 1. M. 16522. Elektromagnetischer Erzscheider mit zwei gegeneinander umlaufenden Walzen. — Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, Mechernich.

Kl. 31. H. 21392. Giessform zur Herstellung rahmenartiger Fassungen für Sammlerplatten; Zus. z. Pat. 77678. — Holzapfel & Hilgers, Berlin, Kopnickerstr. 33a.

Kl. 21. H. 21605. Montierung von Thermoelementen für Messzwecke. — Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 75. B. 22546. Gasabsugs-Einrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden. — Dr. Willy Bein, Berlin, Schaperstr. 36.

Erteilungen.

Kl. 12. 104900. Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode. — Solvay & Cie., Brüssel; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 75. 104910. Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Anreicherungen roher Potaschelaugen auf elektrolytischem Wege. — Dr. B. Moog, Raab (Györ); Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 40. 104955. Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind, als ihre Elektrolyte. — H. Becker, Paris 5, Rue Guy-Patin; Vertr.: O. Lens, Berlin, Luisenstrasse 31b.

Kl. 12. 105007. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom. — Ch. W. Roeppar u. J. W. Richards, Bethlehem, Penns., V. St. A.; Vertr.: E. Hoffmann, Berlin, Friedrichstr. 64.

Kl. 12. 105008. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat. — F. Deissler, Berlin, Melchiorstrasse 45.

Kl. 12. 105049. Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphorsäure mit Hilfe des elektrischen Stroms in kontinuierlichem Betriebe. — L. Dill, Frankfurt a. M., Zeil 67.

Kl. 12. 105054. Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — M. Haas, Aue i. S., Bahnhofstr.

Kl. 21. 105055. Verfahren zur Herstellung von wirksamer Masse für elektrische Sammler; 1. Zus. z. Pat. 95903. — C. H. Boehringer Sohn, Niederingelheim a. Rh.

Kl. 21. 105056. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler; 2. Zus. z. Pat. 95903. — C. H. Boehringer Sohn, Niederingelheim a. Rh.

Kl. 12. 105104. Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern für Batterien u. dgl. — L. Grote, London.

Kl. 12. 105143. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nichtmetallen aus unlöslichen Oxyden. — C. Luckow, Köln.

Kl. 21. 105145. Sammler-Elektrode. — L. G. Leffer, Köln.

Kl. 48. 105207. Elektrolyse von Metalllösungen; Zus. z. Pat. 84834. — The Electrical Copper Company Limited, London.

Kl. 21. 105282. Verfahren zur Verhinderung der festen Niederschläge auf der Kohle bei galvanischen Elementen. — F. E. Singer, Stenn b. Zwickau.

Kl. 48. 105299. Elektrolyt für cyankalische Bäder. — Dr. E. Conrant, Berlin, Johannisstrasse 14/15.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 116012. Deckelbefestigung für Akkumulatorenkästen, bei welcher die Mutter der den Deckel auf den Kasten herabdrückenden Schraube mit einem hakenförmigen Ansatz versehen ist. — L. Schröder, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21. 116111. Masseträger für Stromsammler aus zwei kreuzförmig angeordneten, durch Längsstege verbundenen Gittern, von welchen das eine äusserlich hinter das andere zurücktritt. — Friedrich Stendebach, Leipzig, Plagwitzerstr. 45, und Maximilian Reitz, Dewitz-Döhitz b. Taucha, Bez. Leipzig.

Kl. 21. 116462. Hartgummikasten für Akkumulatoren mit abgerundeten unteren Kanten. — Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Dresden.

Kl. 21. 116680. Für Spannung und Stromstärke einstellbares Doppelelement, dessen beide Einzelelemente in einem Gehäuse untergebracht und durch eine Zwischenwand von einander geschieden sind. — Adolf Seele, Berlin, Alte Jacobstrasse 91.

Kl. 12. 117278. Ozonerzeuger mit auf dem einen Elektrizitätsleiter jedes Paares abwechselnd angeordneten Metall- und grösseren Perlen aus dilektrischem Material, sowie mit einer Vorrichtung zur Entsendung der Ströme ozonisierter Luft nach bestimmten Richtungen. — Gustav Tauer, Berlin, Schönholzerstr. 4.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 6. 1. September 1899.

BERECHNUNG DES LEITUNGSVERMÖGENS DER LÖSUNGEN VON KALIUM-MAGNESIUM-SULFAT IN WASSER

Von *T. C. Mc. Kay,* B. A. Dallhousie College, Halifax N. S.

Die Messungen und Berechnungen, deren Resultate in dieser Abhandlung enthalten sind, wurden in der Absicht vorgenommen, ausfindig zu machen, ob das Leitungsvermögen von Lösungen der Doppel-Sulfate von Kalium und Magnesium berechnet werden könnte auf grund der Annahme, dass das Salz beim Auflösen in Wasser sich zersetzt in Kalium-Sulfat und Magnesium-Sulfat. Auf Veranlassung des Professor Mac Gregor schritt man zur Untersuchung und führte dieselben in den physikalischen und chemischen Laboratorien der Universität Dalhousie aus.

Das Verfahren, durch welches die Berechnung des Leitungsvermögens möglich wurde, beruht auf der Dissociations-Theorie der Elektrolyse und war durch Professor Mac Gregor zur Berechnung des Leitungsvermögens zweier vermischter Elektrolyte, welche ein gemeinsames Ion enthielten, getrennt[1]). In einer früheren Abhandlung[2]) zeigte der Verfasser, dass durch Anwendung dieser Berechnungsmethode das Leitungsvermögen der vermittelst Wasser hergestellten Lösungs-Mischungen der Chloride des Natriums und Bariums auf Grund der Annahme berechnet werden könnten, dass die beiden Salze getrennt in der Lösung vorhanden sind. Die meisten der experimentellen Verfahren, welche bei den ersten Nachforschungen zur Anwendung kamen, wurden bereits in jener Abhandlung beschrieben, brauchen hier also nicht mehr wiederholt zu werden.

Das bei den Bestimmungen verwendete Kalium-Sulfat war von Eimer & Amend, New York, bezogen, das Magnesium-Sulfat teils von Eimer & Amend, teils von Merck. Jedes von dem ersteren bezogene Salz wurde noch einmal auskrystallisiert. Mercks Magnesium-Sulfat war unter Garantie bezogen und wurde ausser dem für einige $MgSO_4$ Lösungen von 0,5 bis 1 Gramm-Equivalent pro Liter gebrauchten, nicht noch einmal auskrystallisiert. Die Salze wurden mit Silber-Nitrat geprüft, um das Vorhandensein von Chlor festzustellen, und mit Kalium-Ferro-Cyanid auf etwaigen Eisengehalt. In keinem Fall jedoch wurden Reaktionen beobachtet. Die Lösungen, deren Leitungsvermögen gemessen wurde, belaufen sich bei Kalium-Sulfat von 1 bis 0,1 Gr. Eq. pro

---

[1]) Trans. N. S. Inst. Sc. Vol. IX. p. 101.

[2]) Trans. N. S. Inst. Sc. Vol. IX. p. 321.

Liter und von 0,02 bis 0,0066, bei Magnesium-Sulfat von 2 bis 0,4 und von 0,025 bis 0,008 Gr. Eq. pro Liter. Sämtliche Bestimmungen Kohlrauschs, welche sich innerhalb dieser Grenzen bewegen, stimmen mit denjenigen des Verfassers innerhalb der erlaubten Fehlergrenze überein, ausser dem Wert für Magnesium-Sulfat-Lösung, dessen Konzentration 0,5 beträgt, mit einer vom Verfasser gemessenen Leitungsfähigkeit, welche sich von der durch Kohlrausch festgestellten um 0,6 % unterscheidet. Der Fehler des Verfassers beträgt in diesem Falle 0,4 %.

Bei den ersten Versuchen, das Doppelsalz herzustellen, wurden K_2SO_4 und $MgSO_4$ zusammen in equimoleculares oder wenigstens annähernd equimoleculares Verhältnis gebracht. Bei dem weiter unten mit I bezeichneten Salz wurde die so erhaltene Lösung eingedampft, bis sich die Krystalle zu bilden anfingen. Dann durfte das Salz sich bis auf 75° C abkühlen und wurde auf einer von 60° C bis 75° C schwankenden Temperatur gehalten, bis ein grosser Teil des Salzes auskrystallisiert war. Die Krystalle wurden auf Filtrierpapier getrocknet und ein Teil in einem Platintiegel bis zur starken Rotglut erhitzt, bis das Gewicht constant war. Dann wurde der Gehalt von SO_4 des trockenen Salzes bestimmt. Die zweite Probe wurde aus einer Lösung auskrystallisiert, welche einen kleinen Ueberschuss von $MgSO_4$ enthielt, und wurde in ähnlicher Weise behandelt, nur dass das Trocknen auf dem Filter unterblieb. Die dritte Probe liess man auskrystallisieren nach einem Verfahren, welches in seinen Einzelheiten in „Dittmars quantitativer Analyse" angegeben ist. 87,1 g pulverisiertes krystallisiertes K_2SO_4 wurden zusammen mit 153,4 g chemisch reinem, von Eimer & Amend hergestellten $MgSO_4 + 7H_2O$, welches vom Verfasser jedoch nicht auskrystallisiert worden war, in 350 g heissem destillierten Wassers aufgelöst. Die Lösung wurde dann bis auf etwa 645 g erhöht, und nachdem sie sich bis auf 50° C abgekühlt hatte, in eine Porzellanschale gegossen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Die dadurch erhaltenen Krystalle wurden in reinem Wasser gewaschen, pulverisiert und zuletzt an der Luft auf Filtrierpapier getrocknet. Die folgende Tabelle zeigt das Verhältnis, in welches die beiden Salze zu einander gebracht wurden, und die Prozente von SO_4, welche durch Analyse des von Krystallwasser befreiten Salzes erhalten wurden. Nach der Theorie sollte der Prozentgehalt 62,27 betragen:

	K_2SO_4	$MgSO_4$	Prozente von SO_4	Differenz in % unter den theoretischen Werten
I	1	1	64,31	− 1,5
II	1	1,038	65,00	− 0,4
III	1	1,13	65,47	+ 0,3

Der Fehler bei einer einzelnen Analyse mochte 0,2 % betragen. Die Zusammensetzung der zur Verwendung gelangten Proben wurde durch zwei Analysen bestimmt. Das bei der Doppelsalzbestimmung verwendete Salz war die Probe III und ein anderes Salzverhältnis, welches ähnlich wie dieses hergestellt war und denselben Ueberschuss von SO_4 zeigte. Dieser Ueberschuss fand seine Erklärung jedenfalls in der Thatsache, dass das Doppelsalz aus einer Lösung auskrystallisiert war, welche einen Ueberschuss von 13 % $MgSO_4$ enthielt, der aber durchaus nötig ist, um die Bildung von K_2SO_4 Krystallen neben denen des Doppelsalzes zu verhindern.

Von den in den unteren Tabellen mitgeteilten Doppelsalzlösungen wurden die in fetter Schrift angegebenen in dem Gefass selbst durch Zusatz von 5 c. c. Wasser dargestellt, wenn die Lösungen mehr als 1 Gr. Eq. per Liter betrugen, da die ursprüngliche Menge 100 c. c. betragen hatte. Die übrigen Lösungen wurden ausserhalb des Gefässes hergestellt und einige Zeit stehen gelassen, bevor ihr Leitungsvermögen gemessen wurde. Um equimolekulare Mischungen der einfachen Lösungen zu erhalten, wurden zwei Lösungen von K_2SO_4 und $MgSO_4$ hergestellt, welche beide dieselbe Konzentration hatten. Jede derselben wurde sorgfältig analysiert und ein Unterschied von 0,2 % gefunden. Dann wurde die erforderliche Menge Wasser zu der stärkeren Lösung hinzugesetzt, um beide equimolekular zu machen. Andere Lösungen wurden durch Verdünnen dieser Lösung hergestellt, und jedesmal wurde dieselbe Pipette und Flasche benutzt, um die Lösungen von K_2SO_4 und $MgSO_4$ bis zu demselben Grade zu verdünnen. Nun wurden Mischungen gleicher Volumina hergestellt, um gleichmolekulare Lösungs-Mischungen der beiden Salze zu erhalten. Die Leitungsfähigkeiten derselben wurden innerhalb der auf die Herstellung der Lösungen folgenden vier Stunden ermittelt.

Sämtliche Lösungen wurden mit destilliertem Wasser hergestellt. Bei sehr verdünnten Lösungen wurde das Leitungsvermögen des gebrauchten Wassers von dem gemessenen Leitungsvermögen der Lösung abgezogen.

Der gemeinsame Fehler bei der Bestimmung des Leitungsvermögens und der Konzentration einer Doppelsalzlösung betrug für Lösungen mit einer Konzentration von 0,4 Gr.-Aeq. pro Liter 0,3 °/₀, für 0,8 Lösungen 0,4 °/₀ und für ganz verdünnte Lösungen von 0,02 abwärts 0,8 °/₀. Der Irrtum bei stärkeren einfachen Lösungen mochte 0,2 °/₀ grösser sein. Der Fehler beim Bestimmen der Resultate und der Berechnung derselben nach Prof. Mac Gregors graphischer Methode mochte 0,2 °/₀ betragen.

Es wurden Kohlrausch's Werte des molekularen Leitungsvermögens bei unbegrenzter Verdünnung bei den Berechnungen verwendet. Für Kalium-Sulfat betrugen sie 1270, für Magnesium-Sulfat 1080, ausgedrückt durch 10^{-8} mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Messungen einfacher Lösungen an, welche hergestellt wurden, um die Daten für die folgenden Berechnungen festzustellen. Die Concentrationen sind in Gramm-Aequivalenten per Liter bei 18° C. gegeben. Das Leitungsvermögen hat Geltung für die Temperatur von 18° C. und ist durch das Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C. multipliziert mit 10^{-8} ausgedrückt:

Kalium-Sulfat. $\frac{1}{2} K_2 SO_4$		Magnesium-Sulfat. $\frac{1}{2} Mg SO_4$	
Concentration	Leitungsvermögen	Concentration	Leitungsvermögen
0,9980	668,6	2,017	404,7
0,9509	640,5	1,922	396,1
0,9078	616,9	1,837	386,6
0,8688	596,1	1,759	378,4
0,8327	575,6	1,687	370,9
0,7975	555,0	1,622	363,6
0,7604	533,2	1,388	333,1
0,7264	513,1	1,324	323,4
0,6955	491,5	1,266	314,9
0,6671	474,1	1,212	305,9
0,6662	472,8	1,001	270,6
0,6251	446,1	1,9384	259,0
0,5889	427,3	1,8837	248,3

Kalium-Sulfat. $\frac{1}{2} K_2 SO_4$		Magnesium-Sulfat. $\frac{1}{2} Mg SO_4$	
Concentration	Leitungsvermögen	Concentration	Leitungsvermögen
0,5568	405,8	1,8345	239,0
0,5281	387,2	1,7913	230,7
0,5029	369,6	1,7520	222,1
0,5016	369,7	1,7050	211,8
0,4992	369,4	1,6636	201,8
0,4542	341,0	1,6268	194,4
0,4166	316,4	1,6146	191,1
0,3852	294,9	1,5805	182,6
0,3580	274,9	1,5510	175,9
0,3347	259,0	1,5227	168,8
0,3344	260,1	1,5224	168,9
0,3136	246,1	1,5028	164,8
0,2954	233,5	1,4997	163,6
0,2991	222,3	1,4751	158,3
0,2645	211,4	1,4545	152,9
0,2514	201,1	1,4356	147,8
0,2508	201,2	1,02516	15,43
0,2091	171,0	1,02359	14,61
0,0999	89,43	1,02220	13,91
0,0200	20,76	1,02097	13,32
0,01668	17,70	1,02012	12,76
0,01430	15,32	1,01678	11,07
0,01001	11,00	1,01438	9,679
0,008340	9,226	1,01260	8,659
0,007706	8,581	1,01121	7,861
0,006680	7,509	1,01009	7,273
0,006706	7,517	1,01007	7,185
		1,008395	6,156
		1,007754	5,773

Die folgenden Tabellen geben die Resultate der Berechnung der Doppelsalzlösungen und äquimolekularen Mischungen an:

Konzentration	Konzentration der Ione.	Regionale Verdünnung		Leitungsvermögen		
		$\frac{1}{2} K_2SO_4$	$\frac{1}{2} Mg SO_4$	Berechnet	Gemessen	Unterschied in Prozenten
Doppelsalzlösungen $\left(\frac{1}{4} MgK_2(SO_4)_2\right)$						
1,001	,3734	1,499	,4996	456,5	451,4	+ 1,1
,8345	,3266	1,747	,6500	398,0	393,5	+ 1,2
,6688	,2757	2,127	,8640	335,0	331,6	+ 1,0
,5019	,2191	2,768	,1216	265,5	261,6	+ 1,5
,4705	,2030	2,938	1,312	251,2	249,8	+ 0,6
,4429	,1976	3,113	1,403	239,3	237,3	+ ,8
,4183	,1884	3,284	1,498	228,0	227,0	+ ,4
,3963	,1800	3,459	1,593	218,0	216,7	+ ,8
,3765	,1721	3,626	1,687	208,1	208,9	+ ,6
,02004	,01408	59,34	40,42	16,79	16,73	+ ,4
,01671	,01199	70,54	49,08	14,29	14,36	— ,5
,01433	,01045	81,63	57,87	12,45	12,46	— ,1
,01255	,009305	92,47	66,80	11,07	11,08	— ,1
,01116	,008364	103,6	75,63	9,960	9,977	— ,2
,01004	,007614	114,4	84,62	9,063	9,009	+ ,6
,009972	,007558	115,3	85,33	8,987	9,009	— ,3
,008318	,006421	136,9	103,3	7,632	7,665	— ,4
,00714	,00599	158,6	121,7	6,640	6,660	— ,3
Aequimolekulare Mischungen.						
1,002	,3734	1,499	,4996	456,4	451	+ 1,2
,6690	,2757	2,127	,8640	334,9	327,8	+ 2,1
,5003	,2184	2,777	1,220	264,7	258,6	+ 2,3
,0200	,01406	59,47	40,51	16,76	16,64	+ ,7
,01001	,07584	114,8	85,02	9,021	9,024	— ,05

Die einzelnen Spalten geben (1) in Gramm-Aequivalenten per Liter die Konzentrationen der Doppelsalzlösungen oder der einfachen Lösungen der Bestandteile äquimolekularer Mischungen an, (2) die Konzentration der Ions, (3) die Verdünnungen der einzelnen Salze in Litern per Gramm-Aequivalent, in ihrem Lösungsgrade, der durch den oben genannten graphischen Prozess bestimmt ist, auf Grund der Hypothese, dass die Salze getrennt vorhanden sind, (4) die gemessenen Werte für die Leitungsfähigkeit, (5) die berechneten und (6) den in Prozenten ausgedruckten Ueberschuss des ersteren über die letzteren. Die Konzentrationen der Ionen, d. i. die Ionisations-Koëffizienten dividiert durch die Verdunnungen, und die Leitungsfähigkeiten sind in Form der oben genannten Einheiten ausgedrückt. Die Lösungen, deren Konzentrationswerte in fetten Ziffern angegeben sind, wurden in dem Gefäss selbst hergestellt.

Bei Doppelsalzlösungen von 1 Gr.-Equ. per Liter bis hinab zu 0,4 sind die Werte für das Leitungsvermögen geringer als bei getrennten Salzen. Für diese Lösungsreihe sind die Vorzeichen in der letzten Spalte sämtlich positiv und auch die Unterschiede übersteigen die erlaubte Fehlergrenze; in zwei Fällen allerdings nicht bedeutend. Bei

den ersten vier Lösungen ist die Differenz der berechneten Werte nicht sehr gross, obgleich der vierte unerwartet hoch ist. Bei einmaligem Hinzufugen von Wasser zu der 0,5019 Lösung wird der Unterschied schon bedeutend geringer, und das geht so fort in demselben Masse wie Wasser hinzugesetzt wird. Bei den meisten der Lösungen von 0,5 bis 0,37, d. h. bei den im Gefäss selbst hergestellten Lösungen nimmt das Leitungsvermögen zu, wenn nach Hinzufügung von Wasser die Mischung erfolgt. In diesen Fällen wurde der letzte beobachtete Wert als Leitungsvermögen der Lösung angenommen. So ergiebt die erste Messung des Leitungsvermögens der 0,4075 Lösung einen um 1 % geringeren Wert als die Berechnung. Aber die letzten beiden Messungen derselben Lösung, welche nach einer halben Stunde vorgenommen wurden, ergaben nur einen um 0,6 % geringeren Wert. Bei der 0,4183 Lösung aber konnte ein Wechsel nicht bemerkt werden. Das Resultat scheint nun das zu sein, dass das Hinzufügen von Wasser und möglicherweise auch das Rühren in der Lösung bei dem Doppelsalz eine schnelle Trennung hervorriefen. Aber es mag auch daher rühren, dass das innige Mischen der ursprünglichen Lösung mit dem Wasser Zeit erforderte.

Bei verdünnten Lösungen aber halten sich die Unterschiede innerhalb erlaubter Fehlergrenzen, obgleich ihre Vorzeichen nicht zufriedenstellend sind, da die meisten negativ sind. Das Resultat der Messungen scheint zu zeigen, dass bei einer solchen Verdünnung das Doppelsalz in seine Bestandteile zerlegt wird.

Das Leitungsvermögen starker Doppelsalzlösungen scheint grösser zu sein als das Leitungsvermögen entsprechender Mischungen, obgleich die Resultate bei vorgenommener Verdünnung übereinstimmen.

Eine Erscheinung aber lässt in dem Verfasser Argwohn an der Glaubwürdigkeit der an starken Lösungsmischungen vorgenommenen Messungen aufkommen, das ist die Thatsache, dass die Dichtigkeit dieser Mischungen sich als geringer herausstellte gegenüber derjenigen der Lösung der Bestandteile, da sich bei einer Konzentration von 0,8 eine Differenz von 0,1 % ergab. Der Fehler bei der Dichtigkeitsmessung mag 0,03 % betragen. Die Dichtigkeit der Doppelsalzlösungen war gleich der Dichtigkeit der ebenso starken K_2SO_4 und $MgSO_4$ Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die Messungen, auf welchen diese Angaben beruhen. Mit Ausnahme der Werte für die $Mg\,SO_4$ Lösungen, welche **Kohlrauschs** und **Hallwachs** Ermittelungen entnommen sind, wurden sie sämtlich vom Verfasser selbst bestimmt.

$\frac{1}{2}$ K_2SO_4		$\frac{1}{2}$ $MgSO_4$		Doppel-Salz		Equimolekulare Mischungen	
Gr.-Aequ. pro Liter	Sp. Gew. bei 18° C.	Gr.-Aequ. pro Liter	Spec. Gew. bei 18° C.	Gr.-Aequ. pro Liter	Spec. Gew. bei 18° C.	Gr.-Aequ. pro Liter	Spec. Gew. bei 18° C.
,8327	1,0567	1,	1,05863	1,001	1,0633	,8019	1,0503
,7975	1,0539	,5	1,02987	,8345	1,0531	,6690	1,0422
,6688	1,0456	,25	1,01518	,6688	1,0427	,5003	1,0317
,5029	1,0344	,01	1,00063	,3744	1,0243	—	—
,5016	1,0340	—	—	,0998	1,0040	—	—
,2508	1,0173	—	—	,02004	1,0015	—	—
,01001	1,0006	—	—	,01004	1,0004	—	—

Die Resultate der Doppelsalzmessungen führten Verfasser zu dem Schluss, dass bei verdünnten Lösungen das Doppelsalz in seine Bestandteile zerfallt, bei starken Lösungen dagegen die beiden das Doppelsalz bildenden einfachen Salze eng verbunden bleiben.

DIE WERKE
FÜR ELEKTROLYTISCHE ALKALIHERSTELLUNG IN CLAVAUX.

Von *John B. Kershaw.*

Die Prozesse zur elektrolytischen Zersetzung von Natrium und Kaliumchlorid, bei welchen das Chlor und das Natrium als Natronlauge ausgeschieden werden, konnen im grossen in trockene und nasse Verfahren geschieden werden. Das erstere Verfahren verlangt die Chloride in geschmolzenem, das andere in wässerigem Zustande. Alle mit dem ersten Verfahren verbundenen Schwierigkeiten haben die Erfinder nicht ermüden können. Erst in den Jahren 1890—93 stellten Vautin in England und Hulin in Frankreich neue Versuche mit diesem Verfahren an. Ersterer stiess bei der praktischen Ausführung seines Verfahrens auf Schwierigkeiten, wogegen letzterer durch eine sinnreiche Abänderung des ursprünglichen Verfahrens diese Schwierigkeiten beseitigte.

Das Hulinsche Verfahren besteht in der Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Blei- und Natriumchlorid vermittelst Kohle als als Anode und geschmolzenem Blei als Kathode. Chlor scheidet sich gasförmig aus, während die Natrium-Ionen zu der geschmolzenen Kathode wandern, die infolge ihres hoheren Gewichts auf dem Boden des Gefässes liegt, und verbindet sich mit ihr zu einer Natrium-Bleilegierung. Aus dieser wird das Natrium als Lauge wiedergewonnen, während Blei als Bleischwamm ausgeschieden wird.

Die Anwesenheit von Chlorblei ist nötig, um einen regelmässigen Verlauf des Prozesses zu sichern. Bei der Elektrolyse von Chlornatrium allein bedeckte sich die Bleikathode rasch mit der leichteren Legierung, woraus sich ein grosser Verlust an Natrium ergab. Das Chlorblei unterliegt aber derselben Zersetzung, und die Ionen von Blei und Natrium kommen gleichzeitig an der Kathode an. Um nun das verbrauchte Chlorblei zu ersetzen, gebraucht Hulin noch eine Bleianode ausser der Kohlenstoffanode. Das an der Anode entstehende Chlor bewirkt dann die Bildung von Chlorblei; man braucht dazu etwa 12% des Stromes.

In den Jahren 1894—97 wurde dieses Verfahren auf den Werken der Herren Matussière & Forest zu Modane in Savoyen praktisch ausgeführt. Die verbrauchte Kraft wurde von einer Maschine von 120 Pferdestärken geliefert, die einen Strom von 2000 Amp. bei 32 Volt gab. Diesen Strom schickte man durch vier Tiegel, welche die geschmolzene Chlorblei- und Chlornatriummischung enthielten. Jeder verbrauchte eine elektromotorische Kraft von 7 Volts bei einer Stromintensität von 700 Amp. per Quadratfuss. Die Ausbeute betrug pro Pferdestärke 81 gr. Chlor und 59 gr. Natrium, oder in 23 Stunden 1,80 kg Chlor und 1,20 kg Natrium. Zum Ausgleiche folgen die anderen Prozesse:

Strom- und Energieeffekte der elektrolytischen Alkali-Prozesse.

Tafel I.

	Verbrauch an Volt	per Amp. stündlich HNaO	per Amp. stündlich Cl	per Kw. stündlich HNaO	per Kw. stündlich Cl	Effekt in % Strom	Effekt in % Energie
Hargreaves-Bird	3,4	1,196	1,057	351	310	80	54
Castner-Kellner	4	1,363	1,136	340	284	91	52,3
Richardson & Hollard	6	—	—	—	—	97½	37,3
" "	4	—	—	—	—	97½	56
Hulin	—	1,052	0,907	156	129	69,3	41,5

Alle obigen Zahlen gründen sich auf Versuche, mit Ausnahme der für den Richardson und Hollard-Prozess, die auf blossen Schätzungen beruhen und augenscheinlich nicht zuverlässig sind.

Tafel II.

Prozess	Kw. stündlich	Kosten
Hargreaves-Bird	2,609	10
Castner-Kellner	2,694	10,36
Hulin	6,106	16,66

Die beiden ersten Verfahren erfordern Dampfkraft, das letzte Wasserkraft.

Nachteile dieser Verfahren sind demnach: Die geringere Ausnutzung des Stromes und der Energie, ferner die im Vergleich zum Verfahren auf nassem Wege geringere Ausbeute. Demgegenüber stehen aber folgende Vorteile: In erster Linie kann ohne Schaden eine hohe Stromintensität verwandt und so eine verhältnismässig hohe Produktion aus geringer Zersetzungsflüssigkeit erzielt werden. Die Ausbeute für eine ge-

gebene Kathodenfläche ist dreissigmal grösser als die beim nassen Verfahren. Zweitens werden wertvolle Nebenprodukte, wie Bleischwamm und Bleiperoxyd einfach und billig gewonnen. Endlich können starke Kalilaugelösungen ohne Verunreinigungen durch Natriumchlorid erhalten werden durch einfaches Auslaugen der Blei-Natriumlegierung ohne besondere Verdampfung.

AMERIKANISCHE METHODEN
ZUR BEZAHLUNG DES ELEKTRIZITÄTSVERBAUCHES.

Von *R. S. Hale* und *J. S. Codmann.*

Obgleich in Amerika der Verbrauch elektrischer Energie heutzutage drei bis viermal so gross ist als seine Bevölkerungsziffer im Verhältnis zu derjenigen der Vereinigten Staaten oder dem Kontinent, so haben doch die mehrfachen Verkaufsmethoden der Elektrizität noch nicht feste Formen angenommen und ein kurzer Bericht über die beim Verkauf von Elektrizität in Amerika angewendeten Verfahren mag wohl einiges Interesse erwecken.

Anfangs kannte man noch keine in der Praxis brauchbare Elektrizitätsmesser, sondern man zahlte für den monatlichen Verbrauch eine gewisse Summe, die sogenannten Kontraktsummen; dieses Verfahren hat sich seitdem folgendermassen gestaltet: Es wird eine feste Summe monatlich für eine an die Leitung angeschlossene Lampe bezahlt, ganz gleich, ob diese gebraucht wird oder nicht. Diese Summe beträgt in der Regel einen bis zwei Dollars pro Monat für eine 16 C. P. Lampe.

Häufig aber wird der Preis herabgesetzt, unter der Bedingung, dass die Lampe nur während gewisser Stunden gebraucht wird; so finden wir in der Preisliste einer Gesellschaft, dass der Preis pro 16 C. P. Lampe, welche vor Einbruch der Dunkelheit bis 8 Uhr an Wochentagen benutzt wird, 56 Cent monatlich beträgt; von Einbruch der Dunkelheit bis 10 Uhr 70 Cent, von Einbruch der Dunkelheit bis Mitternacht 90 Cent und für alle während der Nacht benutzten Lampen 1,25 Dollar. Sonnabends dürfen alle Lampen bis Mitternacht brennen, und nur für den Gebrauch am Sonntag findet eine Extraberechnung statt.

Gesellschaften, welche dies Verfahren anwenden, gewähren die Beleuchtung selten länger als die Nacht hindurch, indem an den Stationen der Betrieb von der Morgen- bis zur Abenddämmerung unterbrochen wird. Gelegentlich gehen Aufseher die Strassen entlang, um nachzusehen, ob die Lampen auch zur bestimmten Stunde ausgedreht werden; bei der Beleuchtung von Privathäusern werden die Beträge entweder nach jedesmaligem Gebrauch der Lampen oder in Nachtraten erhoben.

In andern Fällen wird der Preis erniedrigt nicht nach der Anzahl der angeschlossenen Lampen, sondern nach der durch Schätzung festgestellten Zahl derselben, welche gleichzeitig leuchten können. So beträgt in einer der Vorstädte Bostons der Preis pro Lampe auf ein Jahr 6 Dollar, nachdem ein Maximum der Lampenzahl angenommen worden ist, welche gleichzeitig leuchten dürfen, ganz gleich, wieviele von ihnen gebraucht werden.

In andern Fällen richtet sich die Anzahl der Lampen nach der Grösse der Transformatoren, wo Haus neben Haus Transformatoren in Gebrauch sind.

Noch in andern Fällen wird das Maximum der Lampenzahl durch die Grösse eines Schmelzapparates begrenzt, d. h. ein Abonnent bezahlt ganz nach der Grösse der Schmelzvorrichtung, oder man verwendet auch einen Schreibmesser, um das Maximum des Bedarfs festzustellen.

In andern Fällen hängt der Preis pro Lampe von dem Beruf des Abonnenten ab; die Lampen eines Ladens werden nach einer andern Methode berechnet wie diejenigen eines Privathauses.

Auch beruht häufig die festgesetzte monatliche Summe auf einem Uebereinkommen zwischen der Zentralstation und dem Abonnenten. Die Zentrale erklärt sich

bereit, dem Abonnenten Haus, Laden oder Hôtel für eine gewisse monatliche Summe zu beleuchten. Nur muss sie darauf achten, dass der Abonnent nicht mehr Licht verbraucht, als er bezahlt.

Während zuerst das System eines Kontraktes notwendig war, und dieses sich heute auch sehr verbreitet hat dank der Thatsache, dass es einfacher als das Messungssystem ist, den Kunden leichter befriedigt und ihm die Ausgabe für ein Messinstrument erspart, so wurde es doch schon früh als unzureichend erkannt, da es keine Kontrolle für den Stromverbrauch gewährte.

Die Konkurrenz mit Gas brachte bald den Elektrizitätsmesser in Gebrauch. Zuerst war die Methode, mittelst eines Messapparates zu laden ähnlich derjenigen für Gas in Gebrauch, d. h. ein fester Preis wurde für die Elektrizitätseinheit angesetzt, pro Lampe oder pro Stunde mit Rabatt für Barzahlung oder für grosse Aufträge.

Einen erheblichen Unterschied zwischen Elektrizitäts- und Gasverbrauch verursachte dies Verfahren dadurch, dass man im Geschäftsgang der elektrischen Gesellschaften lästige Wirkungen spürte, da eine grosse Lampe, welche wohl an die Leitung angeschlossen war aber monatlich nur wenige Stunden brannte, einen Verlust statt eines Vorteils für die Gesellschaft brachte.

Eine der ersten Methoden, dies zu verhindern, war, für jede Lampe ein Minimum der Bezahlung alljährlich zu verlangen. So weigerte sich lange Zeit hindurch eine der grossen Edisongesellschaften, Lampen anzuschliessen, sobald ihnen nicht ein Preis von 4 Dollar pro Jahr für die Lampe zugesichert würde. Andere Gesellschaften haben seitdem dasselbe oder ähnliche Verfahren eingeführt, indem die Gesellschaften, welche häufig ihre Gewährleistung auf die Kapazität der Konvertoren gründeten, da wo Haus bei Haus Konvertoren in Gebrauch waren, umgeändert wurden, ebenso wie einige von denen, welche ihre Gewährleistung auf die Stromstärke gründeten, welche die Zahl der zu gleicher Zeit benutzten Lampen begrenzte. Das Fordern einer Bezahlung pro Lampe verhindert, dass man Abonnenten annahm, welche statt eines Vorteils einen Verlust brachten, fragt aber nicht danach, dass Abonnenten auf mehrstündigen Gebrauch die Kraft zu bedeutend geringerem Preise überlassen werden kann, als denen, welche nur auf wenige Stunden abonniert haben. Um dies auszugleichen, führten mehrere Gesellschaften Diskont für mehrstündige Benutzung der Elektrizität ein; so wurden z. B. in Boston einmal Kontrakte angeboten, welche einen Rabatt von (5%) fünf Prozent denjenigen Abonnenten gewährten, welche den Strom monatlich 50 Stunden benutzten, (10%) zehn Prozent bei (75) fünfundsiebenzigstündiger monatlicher Benutzung, und so fort, bis ein Abonnent, der von dem Leitungsanschluss über 300 Stunden monatlich Gebrauch machte, einen Rabatt von 35% erhielt. Natürlich hatte dies Verfahren nicht für Privathäuser, Gasthäuser, Hôtels etc. Geltung, welche viel mehr Lampen angeschlossen als sie gleichzeitig benutzten, und um nun diesem Fall zu begegnen, ist in einer Anzahl Gesellschaften jener Elektrizitäts-Anzeiger eingeführt worden. Um dies zu vermeiden, haben andere Gesellschaften sonderbare Mittel angewendet, so z. B. richtet eine Gesellschaft ihre Preisberechnung nach der Anzahl der Räume im Hause des Abonnenten, indem sie einen hohen Preis ansetzte, bis der Verbrauch sich auf eine gewisse Anzahl Kilowatt-Stunden pro Zimmer belief, und einen niedrigen Preis für jeden weiteren Stromverbrauch im Hause. Andere Gesellschaften erlaubten dem Abonnenten, seinen Verbrauch zu taxieren und schalteten eine Schmelzvorrichtung ein, so dass im Falle des geringsten Uebersteigens seiner Schätzung das Licht ihm plötzlich entzogen wurde, allerdings nicht zu seiner Genugthuung.

Ein anderes Verfahren bestand darin, für eine Lampe eine gewisse monatliche Summe festzusetzen, daneben noch eine Zuschlagssumme für jeden weiteren Stromverbrauch, derart, dass einer Stadt im Westen für die Lampe 30 Cents monatlich berechnet wurden und 5 Cents pro Kilowattstunde für den ganzen Stromverbrauch, da dies der praktischste Ersatz des ursprünglichen Hopkinsonschen Systems ist, welches natürlich die langweiligen und nicht kostenlosen, sich von Zeit zu Zeit wiederholenden Besuche im Hause bedingt, um die Zahl und Lichtstärke der überall im Hause angebrachten Lampen zu kontrollieren. Die »Niagara Falls Power Co.« hat ihre elektrische Kraft in derselben Weise ausgeboten, indem sie pro Kilowatt einen Dollar monatlich für den Meistgebrauch verlangt, und eine von einem Viertel bis zwei Cent pro Kilowattstunde schwankende Summe für den ganzen auch wirklich verbrauchten Strom.

Noch eine andere Methode, denen, welche auf mehrstündigen Verbrauch abonnierten, geringere Preise in Anrechnung zu bringen, ist das in grossen Städten verwendete

Verfahren, einen besonderen Preis festzusetzen, welcher von dem beim Abonnenten geschätzten Maximum und dem wirklichen Stromverbrauch abhängt; so z. B. wird der Leiter der Zentralstation das beim Abonnenten verbrauchte Maximum auf 100 Kilowatt schätzen und ihm dafur den Preis von z. B. acht Cents pro Kilowattstunde ansetzen, vorausgesetzt, dass der Abonnent sich verpflichtet, monatlich 1,000 Dollar, entsprechend einem gewissen Verbrauch dieses abgeschätzten Maximums, zu zahlen. Wenn der Abonnent die Verpflichtung eingeht, längere Zeit von der Einrichtung Gebrauch zu machen, wird ihm ein noch geringerer Preis angesetzt. Der wirkliche Preis hängt häufiger von der Geschicklichkeit der den Vertrag abschliessenden Parteien ab, als von den der Zentralstation erwachsenden Kosten.

Es ist selbstverständlich, dass keine einzige Gesellschaft alle oder annähernd alle die verschiedenen oben beschriebenen Methoden anwendet. Es steht eine Gesellschaft höchstens in dem Ruf, mit den veröffentlichten Preisen die Abonnenten schädigen zu wollen. Im Allgemeinen veröffentlichen die Gesellschaften eine Reihe von Preisen, aber wie die Verhältnisse liegen, wollen auch sie besondere Verträge bei besonders günstigen Fallen machen.

Die allgemeine Neigung aber ist, wie bei einer beweglichen Preisskala durch die endgültig festgesetzte Meistforderung begründet und die auf das Schreib-Mess-System sich stützenden Methoden hatten bei weitem den grössten Erfolg zu verzeichnen. Die Hauptschwierigkeit bei Anwendung dieser Methode auf amerikanische Verhältnisse fand man in der Thatsache, dass Abonnements fast nur auf einen Monat geschlossen wurden, manchmal sogar nur auf eine Woche, während die Maximalforderung nur einmal im Jahr eintritt; dieser Punkt ist aber vorhergesehen. Es ist klar, dass es auch Gesellschaften giebt, welche sowohl für schwankende Preise, wie für feste Raten arbeiten, während andere nur die auf Maximalforderung beruhenden veränderlichen Preise angenommen haben. Die Mehrzahl hat bei der Annahme der Maximalforderung als Grundlage die ersten Beträge höher angesetzt als die bisherigen, und die zweiten niedriger, wenn auch mit wenigen Ausnahmen; so verlangt Chicago, welches früher 20 Cent pro Kilowattstunde rechnete, jetzt 20 Cent für die erste Stunde und für die folgenden 10 Cent. Während Boston früher 18 Cent rechnete, rechnet es jetzt für die erste Stunde 20 Cent, für die folgenden 8 Cent. Cambridge berechnet gegenüber 14.4 jetzt 20 und dann 6 Cent; Cleveland rechnet für zweistündigen Gebrauch 12 Cent und dann 5 Cent. Edison Sault rechnet anfangs 16 Cent und dann 4; Detroit 16 Cent und dann 4 Cent, Treuton 14 und dann 8 Cent. New-York zahlt 20 Cent für die erste Stunde und dann verschiedene Summen für die zweite, dritte und vierte Stunde bis herab zu 5 Cent pro K.-W. Stunde.

Während, wie man der vorangehenden Ausführung sieht, in Amerika die verschiedenen Berechnungssysteme noch nicht auf eins gebracht sind, so macht sich doch das Bestreben nach einer Art schwankender Preisberechnung, beruhend auf der festgesetzten Maximalforderung, deutlich bemerkbar.

REFERATE.

Neue Verfahren in der Zuckerindustrie. (L'industrie électrochimique 1899. 4. 42.)

1. Reinigungsverfahren bei Säften, Rübensyrupen, beim Zuckerrohr, bei Sorgho, Raffineriesyrup etc.

Dieses Verfahren gründet sich:

1) Auf die vorbereitende Behandlung der rohen Säfte mit der Basis einer alkalischen Erde (Kalk, Strontian, Baryt), die man bei hoher und niedriger Temperatur gebraucht, und

2) auf die schliessliche Behandlung dieser Säfte, und allgemein aller Safte und Syrupe durch die Elektrodialyse, ausgeführt bei Gegenwart der Basis einer alkalischen Erde (wie oben), aber bei Gegenwart von schwefliger Säure (SO_2) oder saurer Sulfite.

Die Kalkmenge, die man zur Reinigung der rohen Zuckerrübensäfte braucht, ist im Verhältnis zu der, die theoretisch notwendig sein würde, um die organischen Beimengungen, die überhaupt durch Kalk beseitigt werden konnen, zu zersetzen und zu fällen, ganz bedeutend grosser. Aber dieser Ueberschuss ist bei dem allgemein üblichen Arbeitsverfahren unvermeidlich.

Die Erklärung dieser Thatsache liegt darin, dass der Kalk bei verschiedenen Temperaturen

auf die organischen Beimengungen verschieden einwirkt. In der Kälte fällt der Kalk mehr aus, als in der Wärme, und wenn man nach dem fast allgemein üblichen Verfahren der doppelten Karbonisierung eine gewisse Menge fällen will, sieht man sich gezwungen, einen grossen Ueberschuss von Kalk anzuwenden, der dann bei der Fällung durch die Kohlensäure mechanisch wie ein Leck wirkt.

Lässt man aber nacheinander den Kalk zunächst in niedriger, dann in hoher Temperatur wirken, und trennt man den in der Kälte erhaltenen Niederschlag sorgfältig ab, so erlangt man weit bessere Resultate, trotzdem man nur wenig geringe Mengen von Kalk anwendet, die aber hinreichen, um den praktisch überhaupt erreichbaren Grad der Reinigung zu erzielen. Man erhält so einen sehr hohen Grad der Reinheit, und mit Hülfe eines anderen Verfahrens kann man praktisch und nach Belieben eine vollständige oder nahezu ständige Reinheit erzielen.

Dieses Resultat kann man nun erhalten, wenn man das Verfahren der Elektrodialyse zuerst bei Gegenwart der Basis einer alkalischen Erde (s. o.), dann der anderen oben erwähnten Materialien anwendet.

Wenn es aus irgend einem Grunde nicht rätlich ist, die rohen Säfte so vorzubereiten, wie oben beschrieben, so kann man sich auch damit begnügen, das elektrodialytische Verfahren auf den mit Kalk, Strontian oder Baryt versetzten Saft anzuwenden in niedriger oder hoher Temperatur und allgemein auf alle Säfte und Syrupe.

Man macht z. B. von dem elektrischen Strome Gebrauch, wenn der Kalk seine reinigende Wirkung bereits vollauf ausgeübt hat; dann hat man eine verhältnismässig geringe elektromotorische Kraft notig, etwa 10 HP. für 100 Tons verarbeiteter Rüben. Der Dampfverbrauch ist unbedeutend, weil der verbrauchte Dampf der Maschinen zum Betrieb der Dynamos benutzt wird, 80% der Calorien noch zur Reinigung der Säfte nutzbar gemacht werden.

Beschreibung des Prozesses: Vorhergehende Behandlung der rohen Zuckerrübensafte.

Der Diffusionssaft wird bei seinem Austritt aus den Messbehältern mit Kalk (CuO) versetzt, dessen Menge zwischen 0,4 und 0,6% schwanken kann, dann in einem geschlossenen Kessel bis zu 0,2% ungefähr alkalisch gemacht und dann in die Abgussgefässe gebracht.

Das Geklärte kommt sofort in den »Behälter für klare Säfte« und der trübe Teil entweder in das Sandfilter, in die Filterpresse nach Vermengung mit einer indifferenten Masse, wie z. B. gepulvertem Bimsstein, oder drittens in die Zentrifugalseparatoren.

Alle so zusammengebrachten klaren Säfte wandern zusammen in einen Heizapparat, wo sie auf die zur Erzielung einer Klärung nötige Temperatur erhitzt werden.

Zweite Behandlung: Man versetzt wie oben mit ungefähr 0,25% Kalk und erwärmt bis zur Bildung des Niederschlags, der infolge der Klärung erhalten wird.

Behandlung der Säfte und Syrupe mit Elektrodialyse.

Erstens: Elektrodalyise im alkalischen Mittel: Der alkalische Saft kommt in den positiven Teil eines elektrodialytischen Gefässes, das, in zwei Abteilungen getrennt, durch einen durchlässigen Verschluss, der aus einem besonderen Pergamentblatt besteht oder aus einem Gemenge von Holzkohle mit etwas Manganperoxyd oder aus einem andern geeigneten Gemenge. Der Rauminhalt des Saftbehälters muss grösser sein, als der des Wasserbehälters, dagegen dürfen die Oberflächen der Elektroden nicht verschieden sein. Diese werden gebildet von einer Reihe von Metallscheiben (Blei, Zink, Aluminium, Eisen), die man auf einer Achse befestigt, die in langsame Rotation versetzt wird. Diese Scheiben tauchen halb in die Flüssigkeit ein, und diese Anordnung ermoglicht es, sie leicht zu reinigen und schwächt gleichzeitig den Polarisationsstrom.

Bei dem Austritt aus diesem Behälter wird der Saft, der beispielsweise die unter A angegebene Behandlung durchgemacht hat, nur mit 0,25% Kalk versetzt; ist er aber nach der zweiten Methode behandelt worden, erhält er mehr, ungefähr 0,6 bis 0,8%.

Dann kommt der Saft in einen in mehrere Abteilungen geteilten Kessel, wo er bis zu 0,1% alkalisch gemacht wird, sodann filtriert, wieder mit Kohlensäure gesättigt bis zur Fällung des alkalischen Kalks, der überhaupt gefällt werden kann. Dann braucht man ihn nur noch zu filtrieren und abzudampfen.

Elektrodiaylse im sauren Mittel: Beim Austritt aus dem letzten Behälter des Verdunstungsapparates für Syrup (der aus dem nach unserer obigen Schilderung behandelten Safte oder auf die jetzt gebrauchliche Manier gewonnen werden kann), wird der Syrup filtriert, bis zur sauren Reaktion mit schwefliger Säure (SO_2) bei einer Temperatur von 38 bis 40° C. versetzt und endlich in den negativen Teil eines elektrodialytischen Gefässes, dessen Kathoden aus Zink bestehen. Dann wird der Syrup auf 80° C. erwärmt, filtriert, einer neuen Elektrodialyse in dem positiven Teil unterworfen, schliesslich wieder filtriert und zum Kochapparat gebracht.

Anwendung auf die Rohrzuckerfabrikation. Vorbehandlung der rohen Säfte.

A. Der rohe Saft wird in der Kälte annähernd geklärt durch 0,3% Kalk (CuO), in einem geschlossenen Kessel bis auf 0,08% gesättigt und in die Dekantierbehälter gebracht.

Der klare Teil kommt dann in den Behälter für die klaren Säfte, der trübe Teil dagegen in den Sandfilter, in den Pressfilter oder am besten in die Zentrifugalseparatoren. Wenn alle Säfte beisammen sind, werden sie bis zur Bildung eines neuen Niederschlags erwärmt, der infolge der vereinten Wirkung der Wärme und des Kalks entsteht. Der Saft wird dekantiert und der Schaum nach abermaliger Erhitzung in den Pressfilter gebracht. Alle klaren Säfte werden mechanisch gesammelt und filtriert.

B. Der rohe Saft wird auf 50° C. erhitzt, mit Kalk neutralisiert, auf ungefähr 80° weiter erhitzt und in die Dekantierbehälter gebracht. Der Schaum wird auf 90—95° C. erhitzt und mit einer Pumpe in die Pressfilter gebracht. Alle gesammelten klaren Säfte werden mechanisch filtriert.

C. Der rohe Saft wird in der Kälte schwefligsauer gemacht, dann mit Kalk bis zur leichten alkalischen Reaktion behandelt, bis zur Bildung des infolge der Klärung entstehenden Niederschlags erhitzt und in die Dekantierbehälter gebracht. Der Schaum wird wieder erwärmt und in die Pressfilter gebracht. Wenn alle klaren Säfte beisammen sind, filtriert man sie mechanisch.

Elektrodialytische Behandlung.

Elektrodialyse im alkalischen Mittel: Wenn der rohe Saft die Vorbehandlung unter A oder B durchgemacht, wird er im positiven Teile der Elektrodialyse unterworfen. Die Elektroden müssen löslich sein (Blei, Zink, Aluminium, Eisen etc.). Dann wird er filtriert und noch mit Kohlensäure gesättigt, um den kleinen Rückstand alkalischen Kalks zu entfernen, von neuem filtriert und in den Verdampfungsapparat gebracht.

Elektrodialyse im sauren Mittel: Nach der Vorbehandlung unter A wird der Saft durch etwas Kohlensäure von der geringen Menge alkalischen Kalks, das er enthält, befreit, mechanisch filtriert und eingedämpft. Der Syrup wird wie Rübensyrup behandelt.

Zweites Verfahren: Nach der Vorbehandlung unter A oder C wird der Saft durch Kohlensäure von den Kalkbeimengungen befreit, filtriert, bei 38—40° C. bis zur sauren Reaktion schwefligsauer gemacht und wie Syrup behandelt.

Anmerkung: Auf die Elektrodialyse im alkalischen Mittel kann eine zweite im basischen Mittel auf Syrup folgen.

Der auf diese Weise von allen organischen und mineralischen Verunreinigungen befreite Rüben- oder Rohrzuckersyrup ist vollständig farblos und ausserordentlich dünnflüssig geworden. Die gekochte Masse, die man erhält, ist sehr rein und kann direkt wie Raffineriemasse behandelt werden.

Wenn man nur die Herstellung des Rohzuckers im Auge hat, braucht man keine so tiefgehende Reinigung vorzunehmen, sondern man kann ruhig eine der beiden Elektrodialysen unterdrücken.

Anwendung bei der Raffinerie.

Der 35—70° Beaumé zeigende Syrup wird mit Zuckerkalk versetzt und dann mechanisch filtriert. Der filtrierte Syrup wird mit Soda leicht alkalisch gemacht, bei ungefähr 35° C. bis zur sauren Reaktion mit schwefliger Säure versetzt und dann im negativen Behälter mit Hülfe von Zinkkathoden elektrodialysiert. Dann filtriert man den Syrup, erhitzt auf 35—80°, elektrodialysiert ihn dann im positiven Behälter, filtriert ihn zum zweiten Male und bringt ihn in den Kochapparat.

Anmerkung: Mitunter elektrodialysiert man noch einmal im positiven Behälter, benutzt aber dann unlösliche Anoden, um die letzten Spuren des Metalles der löslichen Anoden zu beseitigen.

Wenn der Rohzucker, der noch raffiniert werden soll, nicht zu unrein ist, so genügt im allgemeinen eine Elektrodialyse. Der raffinierte Zucker ist von ausgezeichneter Qualität und sehr haltbar. Er enthält keine Spur schwefliger Säure oder schwefligsaurer Salze.

Verfahren zur Darstellung der Hydroverbindung der schwefligen Säure auf elektrolytischem Wege mit zuckerhaltigen Flüssigkeiten.

Bekanntlich dient die wasserhaltige schweflige Säure in Zuckerlösungen als energisches Entfärbungsmittel, welches vor den schwefligsauren Salzen in industrieller Beziehung den Vorzug grösserer Reinheit voraus hat. Die Herstellung wasserhaltiger schwefliger Säure in der zu behandelnden Zuckerlösung vermittelst des elektrischen Stromes unter Anwendung unlöslicher Elektroden unter Zusatz von schwefliger Säure zur Lösung ist bereits früher empfohlen worden. Jedoch wurde über die Bedingungen, die erfüllt werden mussten, weiter nichts gesagt, als dass die Behandlung mit dem elektrischen Strome in der Kälte und in der Wärme vorgenommen werden konnte.

Nun wurde aber wiederholt die Beobachtung gemacht, dass sich Schwefel ausscheidet, der bekanntlich schädlich auf die Qualität des Saftes einwirkt, sodass man also wohl den Schluss ziehen konnte, dass dieses Verfahren praktisch nicht durchführbar sein würde. Man stellte nun Beobachtungen an über die Bedingungen, die wesentlich sind für die Bildung der wasserhaltigen schwefligen Säure durch Reaktion der schwefligen Säure durch den elektrischen Strom, und man fand folgendes:

Erstens: Die wasserhaltige schweflige Säure ist nur bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen, die unter 40° C. liegen, beständig. Wird sie aus der Zuckerlösung bei höherer Temperatur durch Elektrolyse hergestellt, so zersetzt sie sich während des Entstehens und bildet schädliche Thiosulfate.

Zweitens: Die schweflige Säure ist sehr empfindlich gegen die Spannung des Stromes, sodass diese höchtens 6 Volts betragen darf.

Ausserdem wurde festgestellt:

Wenn man einen Strom anwandte, der eine Spannung von 2 bis höchstens 6 Volt hatte, so wird die schweflige Säure leicht in wasserhaltige schweflige Säure übergeführt. Der Zusatz von schwefliger Säure zur zuckerhaltigen Lösung muss aber derart erfolgen, dass keine freie schweflige Säure mehr vorhanden ist.

Auf diesen Beobachtungen fussend ist folgendes Verfahren (zur Patentierung angemeldet) vorgeschlagen:

Die zu behandelnde Zuckerlösung (allgemein rohe Zuckerrüben-, Zuckerrohr- oder andere Pflanzensäfte, gereinigte und konzentrierte Säfte,

Syrupe und gefärbte Zuckerlösungen) wird mit gasförmiger oder flüssiger schwefliger Säure vermischt bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion (letztere darf aber nur von etwaigen freigewordenen, schwachen organischen Säuren, aber nicht etwa von freier schwefliger Säure herrühren!). Hierauf wird die Flüssigkeit nach Massgabe der oben erwähnten Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur und der Spannung behandelt bei Anwendung unlöslicher Elektroden, z. B. Holzkohle und Platin). Der wirksame Strom darf eine Spannung von höchstens 6 Volts haben; eine Spannung von 2 Volts ist am vorteilhaftesten. Eine Stromintensität von 2 bis 3 Ampèren genügt. Gleichzeitig kann man auch die Elektrodialyse zu Hülfe nehmen. Die entfärbte Flüssigkeit wird dann, mit oder ohne vorhergehende Neutralisation, mit Kalk oder Baryt in der üblichen Weise behandelt.

Gewinnung von Metalllösungen durch den elektrischen Lichtbogen. (Die Elektrizität, Wien 1899, 62.)

In einem Vortrag vor dem Sächsisch-Thüringischen Bezirksverein deutscher Chemiker demonstrierte Dr. G. Bredig, wie man Metalllösungen durch den elektrischen Lichtbogen erhalten kann. Schon Hittorf hat gezeigt, dass Platinkathoden bei Entladungen in luftleeren Röhren eine Zerstäubung ihres Materials erleiden. Ebenso hat Faraday schon im elektrischen Lichtbogen in Luft zwischen Golddrähten schon gefärbte Zerstäubungsbeschläge metallischen Goldes erhalten. Der Vortragende bildet nun den elektrischen Lichtbogen unter Wasser zwischen zwei Golddrahten (30 bis 40 Volt, 6 bis 10 Amp.) und erhält so durch Zerstäubung der Kathode je nach Umständen (Zusatz einer Spur Kali ist sehr förderlich) prächtig purpurrote oder dunkelblaue goldhaltige Flüssigkeiten, welche sich bei monatelangem Stehen (auch bei Quecksilber) nicht entfärben, durch Papier und Pukall'sche Thonzellen klar filtrieren lassen und beim Zusatz von Säuren, Salzen, Kalilauge usw., sowie beim Eintrocknen oder Gefrieren metallisches Gold als unlösliches, blauschwarzes Pulver fallen lassen, das beim Reiben schönen Goldglanz annimmt. Wird die rote Flüssigkeit, deren Farbe der des Rubinglases sehr ähnlich ist, durch elektrolytische Zusätze gefällt, so geht sie gerade so wie die von Szigmondy chemisch hergestellten „Goldlösungen" zuerst in eine blaue Flüssigkeit über. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Metall wie andere Kolloide als schwarzer Schlamm an der Anode ab. Dagegen wird die rote Flüssigkeit durch Nichtelektrolyte, wie Alkohol, Aceton, Zucker, Harnstoff u. s. w., nicht gefällt, durch Ammoniak nur sehr langsam. Zusatz von Gelatine verhindert die Fällung des Goldes durch Elektrolyte und durch Gefrieren. Fällt man die Gelatine mit Alkohol, so reisst sie als Lack das Gold mit nieder. Mit der Gelatine geht das so gefällte Gold in Wasser auch wieder in Lösung. In der goldhaltigen Zerstäubungsflüssigkeit siedeln sich mit Vorliebe Pilzkolonien (Pennicillium, Bakterien usw.) an, wie auch schon Szigmondy bei seinen Präparaten fand. Diese Organismen häufen das Gold auf ihrer Oberhaut an, ohne es zu inkorporieren. Vielleicht bilden auf ähnliche Weise die Schaltiere usw. aus dem kolloidalen Kalkkarbonat und der Kieselsäure des Meeres ihre Gehäuse.

Ebenso giebt der elektrische Lichtbogen unter Wasser zwischen Silber- und Platindrähten filtrierbare kolloidale, tiefbraune, metallhaltige, klare Flüssigkeiten, welche das Licht schon bei äusserst geringem Metallgehalt fast völlig absorbieren (das Lichtabsorptionsvermögen der Metalle ist bekanntlich nach Drude sehr gross) und ihren Metallgehalt beim Zusatz von Elektrolyten und beim Gefrieren fallen lassen. Die durch elektrische Zerstäubung erhaltenen kolloidalen tiefgefärbten Flüssigkeiten wurden von Swingle mikroskopisch untersucht und in keinem Falle einzelne Teilchen entdeckt, während man bei der angewandten Vergrösserung noch Teilchen von der Grössenordnung der Lichtwellen hätte entdecken können.

Trotzdem ist Bredig der Ansicht, dass es sich hier um heterogene Systeme feinster Struktur handelt, was er dadurch beweist, das intensives Bogen- oder Sonnenlicht in diesen im durchfallenden Lichte völlig klaren Flüssigkeiten einen diffusen Lichtkegel erzeugt und nicht geradlinig hindurchgeht, welcher zum Unterschiede von fluoreszierenden klaren Flüssigkeiten nahezu völlig polarisiertes Licht bei der Untersuchung mit dem Nicol'schen Prisma aufwies. Es handelt sich hier also um dieselben Erscheinungen an Wasser- und Staubnebeln, die nach Clausius, Tyndall, Soret, Brücke und anderen die prachtvollen Farben des Himmelsblau, der Abenddämmerung, besonders zur Zeit der vulkanischen Krakataua-Ausbrüche (Kiessling), sowie die Farbe der Seen und des Meeres, kurz die Farbe fein getrübter Medien hervorrufen.

Versuche zur Sterilisierung des Wassers durch Ozon. E. Andreoli. (Electrical Review. 1899. 1119. 749.)

Der Verfasser stellt über die Sterilisation des Wassers folgende Sätze auf:

Der Ozongehalt muss hoch und konstant sein. Der Apparat muss so sein, dass er beständig funktionieren kann ohne Erhitzung, Störung oder vollständiges Versagen.

Die Reinigungskosten müssen so niedrig als möglich bemessen werden.

Versuche, die vor noch nicht langer Zei von den Herren Dr. Marmin und Prof. Abraham in Lille angestellt wurden, haben ebenso wie die vom bakteriologischen Standpunkt interessanten Berichte der Herren Dr. Staar-Brame, Dr. Roux, Subdirektor des Pasteurschen Instituts zu Paris, Prof. Buisine, Dr. Calmetti und Herrn Rousiez, die Thatsache ergeben, dass Ozon ein gewaltiger Mikrobentöter ist. Jedoch vermisst der Verfasser bisher eine Untersuchung über den Kostenaufwand der Sterilisierung von Wasser, und in dieser Richtung bewegten sich seine Versuche.

Er stellte sich folgende Fragen: Wie fliesst das Wasser, in welcher Weise ist es verunreinigt? Braucht man ein Watt, um eine Gallone Wasser zu reinigen, und wieviel braucht man für ein Kubikmeter (= 220 Gallonen)?

Seine verwandten Apparate waren mässig. Mit ihnen konnte er nur 440 Gallonen oder 2 Kubikmeter Wasser in der Stunde untersuchen. Dieses Wasser fliesst durch 8 kleine Behälter mit der Geschwindigkeit von 50 Gallonen in 7,8 oder 10 Minuten. Ein Rootsches Gebläse zwängt die ozonisierte Luft unter den durchbrochenen Boden des ersten Behälters, wo er mit Wasser vermischt die anderen Behälter durchwandelt. Der Ozonisator war ziemlich klein. Im Durchschnitt schwanken die Volts im primären Strom zwischen 40 und 60, die Ampères zwischen 3 und 5. Die Spannung in der sekundären Spule überschritt 3000 Volts nicht. Das behandelte Wasser war künstlich durch Zusatz von Gossenwasser oder widerstandsfähigen Bakterienkulturen verunreinigt; enthielt also eine grössere Anzahl schädlicher Bacillen als gewöhnliches Flusswasser.

Er erhielt folgende Resultate:

Beschaffenheit des Wassers	Watts für 1 Gallone	Watts für 1 Kubikmeter	Mikroorganismen per ccm vorher	Mikroorganismen per ccm nachher
Wasser und Gossenwasser	1,006	221,32	22 000	keine
"	1,08	237,6	24 000	10
"	1,08	237,6	22 000	keine
"	1	220	18 000	10
"	1,08	237,60	27 000	"
"	1,08	237,60	22 000	keine
"	1	220	15 000	40
"	1,44	316,8	3 500	keine
"	1,30	286	40 000	"
"	1,30	286	110 000	40
"	0,892	196,24	6 000	keine
Coli Communis B	0,76	167,2	40 000	40
"	0,692	156,24	50 000	keine
"	0,8	176	44 000	keine
"	0,8	176	13 000	20
"	0,8	176	11 500	keine
Fluorescen Liquefaiiens B	0,72	156,4	7 000	"
Coli Communis B	0,73	166	3 000	10
"	0,73	166	2 600	10
"	0,67	147,4	3 600	10
"	0,64	138	13 000	keine
"	0,64	138	16 000	10
"	0,64	138	15 000	40

Leider konnte das Ozon nicht immer zur vollen Wirkung kommen; ein guter Teil wurde nicht absorbiert, sondern entwich aus dem letzten Behälter. Verfasser glaubt, dass man im Mittel kaum mehr als 140 Watts per Stunde und Kubikmeter Wasser braucht, d. h., wenn letzteres nicht zu sehr verunreinigt ist.

Die Angaben des Verfassers sind durch eine Nachprüfung von Seiten eines bekannten Bakteriologen, der bei seinen Versuchen zugegen, in Bezug auf den Gehalt an Bakterien und nach der Behandlung mit Ozon unterzogen und vollinhaltlich bestätigt worden.

Die Behandlung der Oele mit Ozon. (L'industrie électrochimique 1899. 4. 46.)

Neuerlich wird Ozon mit Erfolg zur Reinigung des Lein-, Baum- und Palmöls, der Colza u. s. w. verwandt. Das Reinigungsverfahren besteht bei Leinöl darin, ozonisierte Luft in Leinöl zu leiten. das letztere wird in einem durch Dampf geheizten Gefäss auf der gewünschten Temperatur erhalten. In das Gefäss münden die Einlassröhren für ozonisierte Luft. Das Oel verliert so sein Wasser und alle Unreinigkeiten, es erleidet keinen Verlust, behält seine Eigenschaften und verdichtet sich leicht.

Die zu ozonisierende Luft wird von einer Pumpe durch eine Trockenkammer getrieben, in welcher sich Platten befinden, die mit gebranntem Kalk bedeckt sind. Dann wird sie durch die Ozonisatoren geführt und durch einen Kompressor in ein festes eisernes Reservoir gebracht, von wo aus sie in die verschiedenen Reinigungsapparate verteilt wird.

Zur Reinigung einer Tonne Oel gebraucht man im Mittel 310 bis 315 cbm ozonisierte Luft.

Nach Dr. Lewkowitsch kann man diese Luftmenge mit Yarnoldozonisatoren mit einem Kostenaufwande von ungefähr 2 Fr. herstellen. In kleinen Werken, die etwa 5 Tonnen Oel täglich behandeln, würden die Reinigungskosten mit Amortisation und Unterhaltungskosten etc. 9 Fr. pro Tonne nicht überschreiten.

In ähnlicher Weise erfolgt die Reinigung der anderen Oele. Vorteile dieses Verfahrens sind: Verringerung des Abfalls, schnellere Reinigung und Erzeugung schönerer Waren. Ausserdem wird die Feuersgefahr beseitigt.

Bleiweissfabrikation durch Elektrolyse. (Revue internationale de l'Electricité 1899, XVII. 279.)

Bisher wurde fast alles Bleiweiss nach dem alten holländischen Verfahren hergestellt und noch heute gilt die Ansicht, dass dieses Verfahren das einzige ist, welches gutes Bleiweiss zu liefern imstande ist. Das Bleikarbonat, das man auf nassem Wege oder durch Elektrolyse erhält, ist immer mehr oder weniger krystallinisch, hygroskopisch und deckt nicht so gut, wie das Produkt der Herstellung auf trockenem Wege.

Bekanntlich besteht das holländische Verfahren zur Bleiweissfabrikation darin, dass man das Blei der Einwirkung essigsaurer und kohlensaurer Dampfe unterwirft. Die Herstellung geschieht in kubischen Vertiefungen, deren Boden mit einer Schicht Lohe bedeckt ist. Ueber diese Schicht sind Sandsteinkruken, die mit verdünnter Essigsäure angefüllt sind, angeordnet. Ueber diese Kruken befestigt man vier oder fünf Lagen Blei, die wieder mit Brettern bedeckt werden. Diese Anordnung wiederholt sich mehrere Male.

Kurz nachdem die Grube verschlossen worden ist, fängt die Lohe an, sich zu erhitzen und es entweicht Kohlensäure. Gleichzeitig aber wird infolge der durch die Fäulnis entwickelten Wärme die Essigsäure verflüchtigt. Die entstehenden chemischen Prozesse sind noch nicht hinreichend aufgeklärt, aber der Schlussvorgang ist immer der, dass amorphes basisches Bleikarbonat, Bleiweiss, entsteht. Im Verlaufe der Reaktionen bildet sich ausserdem noch Bleiacetat, das man in geringer Menge im Endprodukt findet.

Man sieht, dass man beim holländischen Verfahren viel Zeit braucht. Man sucht diesen Uebelstand auf folgende Weise zu beseitigen: Man giesst Blei in dünne Platten von 50×31 Querschnitt und im Gewicht von 1 Kg. bis 1300 Gr. Diese Platten werden mit Holzkohlenplatten aufgeschichtet; letztere bilden die negativen Elektroden. Eisenplatten verbinden die elektropositiven Bleiplatten mit den Holzkohlenelektroden, so dass bei der vereinten Einwirkung der Kohlensäure, der Luft und der Dämpfe der Essigsäure ein Strom entsteht, der die Einwirkung verstärkt, und die Dauer des Prozesses um 5 bis 7 Wochen verkürzt. Im übrigen ist das Verfahren dasselbe, wie beim holländischen.

Ein anderer Prozess besteht darin, dass man eine 10prozentige Natriumnitratlösung in einem Holzbehälter elektrolysiert, der eine poröse Scheidewand besitzt. Die Kathode besteht aus Kupfer, die Anode aus einer Bleiplatte. In dem anodischen Teil löst sich das Blei zu Bleinitrat, während um die Anode herum Aetznatron entsteht. Wenn man die beiden Lösungen entfernt und vermischt, so entsteht wieder das Natriumnitrat, während Blei in Bleihydroxyd verwandelt wird. Dies wird dann mit Soda oder doppelkohlensaurem Natron behandelt, während man die auf diese Weise erhaltene Natronlauge wieder durch die Einwirkung von Kohlensäure in das Karbonat überführt.

Ein anderes Verfahren ist Herrn Larime patentiert worden. Es besteht darin, das metallische Blei in ein Gefäss zu bringen, das mit der Lösung eines Alkaliacetats oder -nitrats angefüllt ist. Das Blei wird mit dem positiven Pol verbunden. An der Anode entsteht ein lösliches Bleisalz, an der Kathode eine Lösung der Alkalilauge. Da der Elektrolyt an der Oberfläche der Kathode sich auflöst, so vermischen sich die beiden Lösungen. Es fällt dann das Bleihydroxyd aus und das Alkalisalz wird regeneriert. Man lässt sich das Bleiweiss zu Boden setzen und giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab, die wieder verwandt wird. Der bleihaltige Niederschlag wird der Luft ausgesetzt und durch Kohlensäure in Bleiweiss übergeführt.

Aber bei diesem Verfahren spielt die Elektrolyse nur eine nebensächliche Rolle. Ein anderes, in den Vereinigten Staaten patentiertes Verfahren verwendet gleichfalls metallisches Blei als Elektrode. Der Elektrolyt besteht in einer Ammoniumsalzlösung, deren Säure mit Blei eine lösliche Verbindung zu erzeugen imstande ist, selbst das Sulfat genügt in diesem Falle. Diese Lösung wird in der entsprechenden Weise mit einem Alkalikarbonat versetzt. Die Kathode besteht aus Blei, Holzkohle oder irgend einer anderen passenden Materie. Wenn man den Strom hindurchschickt, wird das Ammoniumsalz zersetzt und sein Salz löst das Blei der Anode auf. Das lösliche Bleisalz aber wird sofort durch die an der Anode frei werdende Kohlensäure und durch die an der Kathode entstehende Alkalilauge in basisches Bleikarbonat verwandelt. Man braucht nur einen genügend beständigen Strom von Chlorsäure hindurchzuschicken, um das Alkalikarbonat zu regenerieren. Da das Natriumkarbonat und -acetat ebenso regeneriert werden, so braucht man nur Blei-, Wasser- und Kohlensäure.

Ein anderes in England patentiertes Verfahren benutzt als Elektrolyt das Ammoniumacetat. Die Bleianoden werden durch Papierscheidewände von einander getrennt.

Nach einem deutschen Verfahren unterwirft man eine Lösung von Salpetersäure (300 cbcm Salpetersäure auf 2 Liter Wasser) der Einwirkung des elektrischen Stromes und benutzt Werkblei als Anode. Das Bleisalz wird dann durch Ausfällung in Bleiweiss verwandelt.

Ein elektrolytischer Interruptor. M. d'Arsonval. (L'Électrochimie. 1899. 4. 57).

Die X-strahlen haben den Ruhmkorff'schen Induktor zu Ehren gebracht, aber für die Darstellung dieser Strahlen braucht man schnelle Unterbrecher, die konstant im Induktor das Maximum der Funkenlänge erzeugen. Demzufolge sind die Experimentatoren auf den Foucault-schen Unterbrecher zurückgekommen und suchten ihn derart zu vervollkommnen, dass die Unterbrechungen vermittelst eines Motors oder irgend einer mechanischen Vorrichtung bewerkstelligt wurden. Man hat aber trotz aller geistreichen Methoden nur 20 bis 30 Unterbrechungen in der Sekunde erreichen können.

Nun hat aber Herr Dr. A. Wehnelt zu Charlottenburg einen Apparat konstruiert, welcher das Ideal eines selbstthätigen Unterbrechers zu verwirklichen scheint. Herr Dr. A. Wehnelt giebt eine ebenso einfache wie elegante Lösung der Aufgabe: er stützt sich einfach auf die elektrolytischen Erscheinungen, die nacheinander von Duvy, Planté und anderen untersucht worden sind, und zwar auf folgende.

Wenn man in ein Bleigefäss, das mit 10% Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält, einen Platindraht eintaucht, der an einem Ende an einem Glasröhrchen befestigt ist und dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie von 40 bis 110 Volt entspricht (wenn der negative Pol mit dem Bleigefäss verbunden wird), so versetzt der Durchgang des Stroms den Platindraht in Rotglut. Es entsteht ein Lichtbogen um den Draht und man hört ein zischendes Geräusch. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass der Strom nicht konstant hindurchgeht, was man in der That mit dem Telephon nachgewiesen hat.

Nun verfiel Herr Wehnelt darauf, am Umfang des Bleigefässes die primäre Spule eines Ruhmkorff'schen Induktors einzuschalten und erhielt so den einfachsten und vollkommensten Unterbrecher. Angestellte Versuche ergaben, dass mit 70 Volts eine Funkenlänge von 20 cm erhalten wurden; die Anzahl der Unterbrechungen wurde mit dem Drehspiegel auf mindestens 1700 in der Sekunde bestimmt. Mit einem kleinen Induktor von nur 4 cm Funkenlänge erhielt man 3000 Unterbrechungen.

Die Anwendungen dieses Apparates gaben zum Teil vorzügliche Resultate in Bezug auf den Wirkungsgrad der Röntgenstrahlen, beim Bertholt'schen Apparat zur Ozondarstellung; er ist auch geeignet zur Herstellung regelmässiger und kräftiger Hertz'scher Wellen und somit auch zur Telegraphie ohne Draht.

Die Unterbrechungskurve verläuft sehr regelmässig.

Der Vorgang scheint folgender zu sein: Durch den durchgehenden Strom wird das Platin zur Weissglut gebracht, und es tritt Wärmeentwickelung ein. Es bildet sich eine Dampfhülle, die die Elektrode von der Flüssigkeit trennt und den Strom aufhält. Der Dampf kondensiert sich in der kalten Flüssigkeit, der Strom wird wieder geschlossen und der Vorgang wiederholt sich. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung ist der Umstand, dass der Unterbrecher nicht mehr funktioniert, wenn das angesäuerte Wasser die Temperatur von 90° C. erreicht und der Dampf sich nicht mehr kondensieren kann. Ebenso scheidet sich an der Platinspitze ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff aus, eine Wirkung der Zersetzung des Wassers durch den glühenden Platindraht. Anstelle des angesäuerten Wassers kann man auch eine Lösung von Kalilauge nehmen ohne die Wirkung des Unterbrechers zu beeinflussen, und man hat den Vorteil, dass man auch Eisen verwenden kann.

Vuillot-Prozess zur Fabrikation von Akkumulatoren-Platten (Elel. Rdsch. 1899. 19. 223).

Um die Bildung schwammigen Bleis auf seinen positiven Platten herzustellen, verwandelt sie Vuillot auf der Oberfläche unter verschiedener Dicke oder in ihrer ganzen Masse in kohlensaures Bleisalz; dann taucht er sie als Elektroden in ein alkalisches Bad, woraus die Wiederherstellung des Bleis entsteht, welches durch diese Behandlung die erwünschte allotropische Modifikation erhält.

Die verschiedenen Operationen geschehen folgendermassen: Das Blei wird einer kohlensauren Atmosphäre ausgesetzt, unter welcher es sich teilweise oder ganz in kohlensaures Bleisalz verwandelt. Die so modifizierten Elektroden werden in ein alkalisches Bad (z. B. Ammoniaklösung) getaucht, um in diesem Bade, als aktives Mittel, die sekundären Wirkungen der Elektrolyse zu ertragen. Sobald dieselben auf einige Stunden unter deren Wirkung sich befunden haben, wird das kohlensaure Salz der Platten am positiven Pol in ein gleichmässig runzliges Oxyd verwandelt, dessen leuchtende und ungleichmässigen Kristalle dem Druck widerstehen und den Platten eine grosse Dauerhaftigkeit, folglich auch eine grosse Festigkeit geben.

Eine Akkumulatorenfabrik nach diesem Verfahren soll in Brüssel erbaut werden.

Die negativen Platten erhält man durch die gewöhnlichen Methoden der Bestreichung.

Gesetz der Verdünnung für Elektrolyte. M. P. Th. Müller. (L'Electrochimie. 1899. 4. 58).

Bekanntlich scheinen neutrale Salze, die durch die Verbindung zweier einwertiger Radikale gebildet wurden, demselben Verdünnungsgesetz mit Bezug auf das elektrische Leitungsvermögen ihrer verdünnten Lösungen zu folgen. Wenn man die Verdünnung durch die Anzahl v der Liter bezeichnet, in welchen man ein Grammmolekül des betreffenden neutralen Salzes gelöst hat, so unterscheidet sich das molekulare Leitungsvermögen μ von dem molekularen Leitungsvermögen μ_∞ der unendlich verdünnten Lösung um eine gewisse Grösse δ, die bei konstanter Temperatur allein abhängig von v ist.

Diese von Ostwald entdeckte Regel ist von Bredig auf eine sehr grosse Zahl von neutralen Salzen, mineralischen und organischen, ausgedehnt worden. Die Resultate sind niedergelegt in einer

Anzahl von Tabellen, in welchen v von 32 bis 1024 Liter (bei einer Temperatur von 25°) schwankt.

In einer neulich veröffentlichten Abhandlung hat denn Herr F. Kohlrausch eine entsprechende Regel auf einwertige Ionen ausgedehnt und zeigt, dass die Abnahme ihrer Beweglichkeit (von der äussersten Beweglichkeit in unendlich verdünnten Lösungen ausgehend) für jede Konzentration dieselben Werte zeigt.

Bei einer Prüfung der von Herrn Kohlrausch für eine Temperatur von 11° mit ausserordentlicher Sorgfalt berechneten Tabellen findet man, dass die Quotienten $\frac{\delta\, v}{\delta_2\, v}$ die einer Lösung entsprechen, in welcher das Lösungsmittel dem Volumen nach doppelt so gross ist, als das gelöste, sehr benachbarte Werte haben, deren Mittel sichtbar $= 1{,}333 = \frac{4}{3}$ ist.

Setzt man infolgedessen $v = 2^n$, so wird der Ausdruck für δ die Gestalt annehmen:

$\delta = A \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^n$, worin A eine Konstante bedeutet. Wird n eliminiert und reduziert, so kommt: $\delta = A \cdot v^{-(0{,}41504)}$.

Man erhält genau die von Kohlrausch gegebenen, experimentell gefundenen Werte, wenn man für A den Wert 52,72 nimmt, z. B.

v	δ (berechnet)	δ (von Kohlrausch gefunden)
10 000	1,155	1,20
5000	1,537	1,66
2 000	2,249	2,30
1000	2,998	3,06
500	3,997	4,10
200	5,847	5,94
100	7·797	7,90
50	10,398	10,44
33·33	12,301	12,20

So hat man allgemein für die molekulare Leistungsfähigkeit μ der neutralen Salze, die aus einwertigen Ionen bestehen, bei 15°

$$\mu = \mu_\infty - 52{,}72\, v^{-(0{,}41504)} \quad (1)$$

Diese Gleichung hat eine Form, entsprechend der, die Herr Kohlrausch fand, indem er die lineare Konzentration einführte, und die nach den ganz neuen Untersuchungen von Herrn Barmwater, auf verdünnte Lösungen anwendbar ist, allerdings unter der Bedingung, dass man für jeden Körper ein besonderes A annimmt.

Geht man nun zu den Bredig'schen Tabellen über, die bei einer Temperatur von 20° konstruiert sind, so erkennt man bei ihnen dieselben Eigenschaften. Hier sieht man noch klar, dass die δ eine geometrische Progression mit dem Quotienten $\frac{4}{3}$ bilden. Die ziemlich geringen Abweichungen lassen sich darauf zurückführen, dass Herr Bredig mit Rücksicht auf die numerischen Anwendungen seine Zahlen abzurunden sich veranlasst sah. Für diese ergiebt sich der Wert A = 62,152.

Bei einer Temperatur von 25° wird also das molekulare Leitungsvermögen neutraler Salze, die aus einmaligen Radikalen bestehen, ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\mu = \mu_\infty - 62{,}152\, v^{-(0{,}41504)} \quad (2)$$

Es folgt als Anwendung die Berechnung des Leitungsvermögens μ_∞, des Kaliumpermanganats mit Hülfe der von Herrn Bredig gefundenen Werte für μ und der Formel (2).

v . . .	32	64	128	256	512	1024
μ . . .	121,7	125,0	128,3	130,3	131,2	132,4
δ . . .	14,75	11,06	8,30	6,22	45,67	3,50
μ_∞	136,5	136,4	136,6	136,6	135,9	135,9

im Mittel: 136,3. Herr Bredig giebt an $127{,}5 \times 1{,}066 = 135{,}9$, als reziproker Wert der Ohm berechnet.

Im ganzen gestatten die Formeln (1) und (2) leicht, das Leitungsvermögen μ_∞ zu finden, wenn man einige Werte von μ bei beliebigen Verdünnungen (über 30 Liter) für Temperaturen von 11 bis 20 Grad. Wahrscheinlich können sie auch noch auf andere Temperaturen ausgedehnt werden.

Endlich wird man sie zur Berechnung äquivalenter Lösungen mehrwertiger neutraler Salze benutzen können, und zwar überall da, wo das Ostwald'sche Gesetz der Wertigkeiten selbst nachgewiesen ist.

Ueber das Vorkommen von Natrium in elektrolytisch gewonnenem Aluminium. (Kraft und Licht, Düsseldorf 1899. 22. 220).

Die abweichenden Resultate, welche bei der Prüfung des Aluminiums auf seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse erhalten wurden, erklären sich nach Moissan durch die Verschiedenheit der Zusammensetzung des käuflichen Aluminiums. Verfasser hat bei der Untersuchung von Aluminiumproben aus Praz, Neuhausen und Pittsburg in manchen derselben als neue und für die Haltbarkeit des Metalls sehr wesentliche Verunreinigung Natrium gefunden. Zur Bestimmung desselben giebt man in eine Aluminiumflasche 250 g Aluminiumspäne und 300 g destilliertes Wasser, das in einem Metallbehalter aufbewahrt wurde. Man lässt das Gemisch zwei Wochen stehen, wobei man aber täglich aufkocht, filtriert, dann wascht man mit siedendem Wasser, verdampft in einer Platinschale zur Trocknung, erhitzt den Rückstand zur Rotglut, fügt sodann reine verdünnte Salzsäure hinzu, verdampft abermals, erhitzt auf etwa 300°, um die Salzsäure zu vertreiben, und hat dann einen Rückstand aus Chlornatrium. Die Menge desselben ermittelt man durch eine Chlorbestimmung. Verfasser fand so in mehreren Aluminiumproben zwischen 0,1 und 0,3 % Natrium. Ein natriumhaltiges Aluminium wird durch kaltes Wasser angegriffen, zuerst langsam, dann aber stärker. Die aus Aluminium hergestellten Legierungen verhalten sich ganz verschieden, je nachdem sie Natrium enthalten oder nicht; beispielsweise sollen nach Riche Legierungen aus Aluminium und Zinn Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen.

Verfasser hat aber aus einem natriumfreien Aluminium eine 6% Zinn enthaltende Legierung hergestellt, welche nach 2 Monate langer Berührung mit Wasser wohl an einigen Stellen fleckig geworden war und geringe Ansätze von Thonerde zeigte, aber kein Gas entwickelt hatte. Sehr wesentlich für die Haltbarkeit des Aluminiums ist auch seine Homogenität, die oft durch eingesprengte fremde Partikelchen, wie Kohle etc., gestört wird. Es bilden sich dann elektrische Ströme, unter deren Einfluss sich der Angriff auf das Metall schnell vollzieht. Ein von Kohle, Natrium etc. freies Aluminium wird von Wasser nicht angegriffen, ebensowenig von alkoholhaltigem Wasser und gewissen Getränken. Zu beachten ist auch, dass das Aluminium wegen seiner grossen Neigung, mit anderen Metallen ein elektrisches Element zu bilden, stets nur für sich allein zur Verwendung kommen darf. Ein mit dem Aluminium in Berührung stehendes Stück Eisen oder Messing bewirkt sehr bald die Umwandlung des Metalles in Thonerde.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Aluminium. — G. Weil & Alfred Levy in Paris. — D. R. P. 102965.

Die in der Galvanostegie üblichen galvanischen Bäder erhalten einen Zusatz von Dioxybenzolverbindungen, insbesondere von Brenzcatechin und Hydrochinon. Dadurch, dass diese organischen Reduktionsmittel auf das zu plattirende Aluminium selbst einwirken, wird ein fester galvanischer Metallniederschlag auf demselben erzeugt.

Accumulator mit Glaspulverfüllung in den Elektrodenzwischenräumen. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. — D. R. P. 103044.

Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit Glaspulver ausgefüllt, dessen Korngrösse derartig gewählt ist, dass es einerseits mit der Flüssigkeit keinen Schlamm bildet, andererseits aber im Stande ist, bei einem etwaigen, nach dem Laden des Sammlers stattfindenden Abgiessen der Flüssigkeit von dieser so viel zurückzuhalten, dass der Sammler in seinem Betriebe keine Störung erleidet.

Quecksilberkontakte für schnelle Ausserbetriebsetzung einzelner Zellen von elektrischen Sammlerbatterien. — Ferdinand Faber in Elberfeld. — D. R. P. 103045.

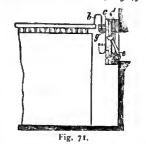


Fig. 71.

Die Ableitungsdrähte tauchen in Quecksilber enthaltende Gefässe *g*, welche mittelst Führungsstücke *c* in Führungen *d* gleiten und von winkelhebelartigen Stützen *e* in ihren Endstellungen gehalten werden.

Darstellung von Carbiden. — Clemens Wehner und Max Kandler in Leipzig. — D. R. P. 103058.

Das Verfahren, Carbide darzustellen, besteht darin, dass Metalloxyde oder -carbonate und Kohle dem Lichtbogen eines elektrischen Ofens getrennt bezw. in Schichten gesondert zugeführt werden. Die fortlaufend gleichmässige Zuführung der Verschmelzungsprodukte zum Lichtbogen erfolgt durch einen Ringpol oder dergleichen.

Darstellung von Erdalkalimetallcarbiden. — Franz Sebaldt in Furth bei Chemnitz i. S. — D. R. P. 103367.

Der gepulverten Mischung von Oxyden der Metalle der Erdalkalien und Kohlenstoff wird Zinn oder Blei für sich oder in Mischung oder Legierung derselben in einer auf elektrolytischem oder anderem Wege fein verteilten Form hinzugefügt und innig vermengt worauf das Gemisch der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt wird. Dieser Metallzusatz bewirkt durch die grössere Leitungsfähigkeit, gleichmässigere Verteilung der Hitze und durch Bildung einer leicht schmelzenden Verbindung bezw. Legierung eine Beförderung der Carbidbildung. In gleicher Weise wirken die Oxyde der genannten Metalle, da sie von dem zuerst gebildeten Carbid reduziert werden.

$$CaC_2 + 3\,MeO = CaO + 2\,CO + 3\,Me.$$

Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten für Elektrizitätssammler. — The Crowdus Accumulator Syndikate Limited in London. — D. R. P. 103583.

Die Bleischwammplatten werden dadurch hergestellt, dass aus Bleisauerstoffverbindungen geformte Platten als Kathode in einer Flüssigkeit formiert werden, die aus einer wässerigen Lösung von Salfaten leicht oxydirbarer Metalle besteht, welcher zur Zurücklösung des aus ihr sich abscheidenden Metalls eine hinreichende Menge Schwefelsäure hinzugesetzt wird. Hierdurch wird ein abwechselndes Laden und Entladen der Formirungsbatterie vermieden.

Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen mittelst Elektrolyse. — H. Kossuth in Eisleben. — D. R. P. 103644.

Das Verfahren, Brom aus den Laugen der Chlorkaliumfabrikation zu gewinnen, besteht in der Elektro-

lyse dieser Laugen, welche neben geringen Mengen Bromiden im Wesentlichen nur Chloride enthalten, unter Vermeidung von Diaphragmen und ohne jede Vorrichtung zur Trennung der Anodenlauge von der Kathodenlauge.

Elektrolyt zum Vergolden von Metallen. — August Žags von Mažrimmen in Berlin. — D. R. P. 103 155.

Der Elektrolyt wird in folgender Weise hergestellt: Ein lösliches Kupfersalz, z. B. Kupfercyanür, und ein lösliches Goldsalz, z. B. Goldcyanür, werden in einer wässerigen Cyankaliumlösung gelöst. Dieser Lösung wird entweder ein in Wasser lösliches und mit Alkalien oder Cyanalkali neutralisiertes Erdalkalisalz (Barium-, Magnesium-, Strontium- oder Calciumsalz) oder ein Erdmetallsalz (Berylllum- oder Aluminiumsalz), sowie Salpetersäure zugesetzt.

Auswechselvorrichtung für Batteriekästen von Akkumulatoren-Fahrzeugen. — Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 102 661.

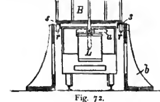
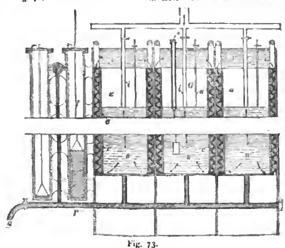


Fig. 72.

An der Ladestelle sind über dem Gleise einer Ausweichung zwei Rollenböcke *b* angeordnet, derart, dass die Lokomotive zwischen beiden Böcken glatt hindurchfahren kann. Die Rollböcke tragen an ihren inneren, dem Gleise zugekehrten Seiten je eine Rollenreihe, und es greifen die fliegend angesetzten Rollen *r* unter seitlich am Batteriekasten *B* angeschraubte Führungsleisten *s*. Jede Rollenreihe ist nach der an- und auslaufenden Seite des Gleises um eine gewisse Strecke gesenkt, d. h. die Rollenbahn ist mit Scheitelkrümmung verlegt. Fährt man die Lokomotive *L* an die Böcke heran, so wird der Batteriekasten *B* durch umlegbare Mitnehmer *a* über die Rollen *r* geschoben und um die oben erwähnte Strecke von der Lokomotive abgehoben. Bei der Ausfahrt schieben die Motorwagen nach entsprechender Lösung und Wiedereinschaltung der Mitnehmer *a* gebrauchsfähige Kästen wieder auf das Wagendach auf.

Vorrichtung zum Amalgamieren. — Frau Leon Bloume geb. Marguerite Humbert in Paris. — D. R. P. 102 823.

Der Amalgamator besteht aus einem durch eine Zwischenwand *a* in zwei Abteilungen *v* und *w* geteilten Kasten, in dem eine Anzahl von Schächten *e* angeordnet ist, die nicht ganz bis zum Boden des Kastens reichen, und in denen Kanäle von zickzackförmiger Gestalt vorgesehen sind. Ausserdem ist die untere Abteilung mit einer Rohrleitung *r* für den Zufluss von Quecksilber und den Abfluss des Amalgams ausgestattet. Die goldhaltige Trübe wird durch Rohre *i*, nachdem vorher genügend Quecksilber aus dem Füllapparat *f* zugelassen worden ist, in die untere Kastenabteilung eingeführt, wobei sie das Quecksilber, welches den Zutritt zu den zickzackförmigen Kanälen abschliesst in diese hoch drückt und schiesslich selbst in ihnen


Fig. 73.

hoch steigt. Die allseitige innige Berührung beider führt zu einer raschen und vollständigen Auflösung des Goldes.

Verfahren zur Behandlung von Elektrodenkohlen für elektrische Oefen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin. — D. R. P. 102 964.

Elektrodenkohlen für elektrische Oefen werden dadurch vor dem Verbrennen durch Zutritt von Sauerstoff geschützt, dass sie auf ihrer Oberfläche mit schwalbenschwanzförmigen Nuten oder Vertiefungen versehen und dann mit einem Brei von Lehm, dem Porzellanerde zugemischt sein kann, überstrichen werden, wobei die nutenartigen Unterschneidungen ein Abfallen des Ueberzuges verhindern.

Apparat zur Aufnahme und Umschaltung galvanischer Batterien. — Joseph Henry Bowley in Marengo, Staat Illinois. — D. R. P. 103 300.

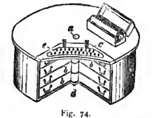


Fig. 74.

Die Batterien sind in über einander stehenden und um die Achse *a* drehbaren Kasten *b* untergebracht, welche von einem tischartigen Gehäuse eingeschlossen sind. Der von dem beweglichen Tischplattenteil *c* überdeckte Aussehnitt *d* dient als Zugangsraum zu den Kastenabteilungen und gleichzeitig als Fussraum für den Umschaltebeamten. Der Tischplattenteil *d* ist mit dem Umschalter *e* versehen.

Vorrichtung zur Trennung eines Gemisches von magnetischen und unmagnetischen Stoffen. — Joseph Wilhelm Rudolph Theodor Heberle in Sala, Schweden. — D. R. P. 103 024.

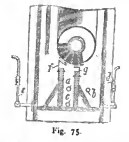


Fig. 75.

Die Stoffe fallen in zerkleinertem Zustande in einen mit Wasser oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit gefüllten Behälter und passieren bei ihrer Fallbewegung Kanäle, welche von einem an festen Magnetpolen vorbeilaufenden Förderband und den Scheidewänden der zur Aufnahme der getrennten Stoffe dienenden Behälter gebildet werden. Die Behälter sind mit Zu- und Ablaufrohren *ab* und *cde* und an den Scheidewänden mit gegen das Förderband verstellbaren Blechen *fg* versehen. Durch Veränderung der Kanalweite sowie des Wasser- Zu- und Abflusses lässt sich die Geschwindigkeit des Wasserstromes in den verschiedenen Kanälen nach Bedarf regeln, so dass sich die verschiedenartigen Stoffe an verschiedenen Stellen ausscheiden können.

Elektrischer Sammler. — Charles Alker und Paul Mennessier in Brüssel. — D. R. P. 103 369.

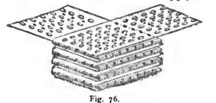


Fig. 76.

Die abwechselnd über einander gefalteten gelochten Blechstreifen sind mit halbkugelförmigen oder ähnlich geformten, nach oben offenen Vertiefungen versehen. Letztere sind mit wirksamer Masse gefüllt. Die unteren Seiten der Vertiefung liegen auf ebenen Stellen des darunter befindlichen Blechstreifens auf, wodurch ein Herausdrücken der Masse infolge des Druckes der oberen Streifenlagen verhindert und der Zutritt des Elektrolyten zur Masse gesichert ist.

Quecksilber-Voltameter. — Leo Gurwitsch in Thann i. Els. — D. R. P. 103 390.

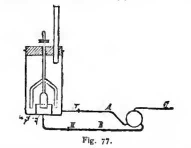


Fig. 77.

Um selbst sehr kleine Strommengen messen zu können, sind an dem Quecksilber-Voltameter capillare Einstellrohren *A B C* angeordnet, in welche das Quecksilber nach erfolgter Abscheidung hineingetrieben wird. Ausserdem sind noch Hähne *H I* derartig angeordnet, dass die an der Kathode abgeschiedene Quecksilbermenge jedesmal wieder nach der Anode zurückgebracht werden kann.

ALLGEMEINES.

Ueber den Ursprung der Elektrizität in der Atmosphäre hat der Pariser Gelehrte Pellat der Französischen Physikalischen Gesellschaft eine wichtige Mitteilung gemacht. Man hatte schon vor einiger Zeit beobachtet, dass der Wasserdampf, der in Folge der Verdunstung dem Erdboden entsteigt, der Atmosphäre eine ziemlich bedeutende Menge von Elektrizität zuführt. Indessen war diese Wahrnehmung bisher noch in Unsicherheit geblieben, da es nicht gelang, einen Beweis durch das Experiment zu liefern. Dies ist jetzt dem Physiker Pellat gelungen. Er hat zwei flache Schalen aus Messing benutzt, deren Metall er mit Elektrizität lud und isolierte, die Elektrizitätsmenge jedes dieser Gefässe konnte durch einen Elektrometer ständig

gemessen werden. Das eine dieser Geräte wurde mit Wasser gefüllt, das andere blieb leer und so wurden beide $1^1/_2$ Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in Ruhe belassen. Am Ende dieses Zeitraumes stellte sich heraus, dass die mit Wasser gefüllte Schale den den grössten Teil ihrer elektrischen Ladung verloren hatte, während die andere ihre Elektrizität bis auf eine kaum merkbare Einbusse behalten hatte. Diese Thatsache kann nicht anders erklärt werden, als durch die Annahme, dass der Wasserdampf, der aus der gefüllten Schale verdunstete, die Elektrizität mit sich nahm. Dadurch wird der Schluss nahe gelegt, dass auch der von der Erdoberfläche aufsteigende Wasserdampf sich der dem Erdkörper anhaftenden Elektrizität bemächtigt und sie der Atmosphäre mitteilt. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes ist darin zu sehen, dass der elektrische Zustand der Erde während der wärmsten Stunden des Tages am schwächsten ist, weil dann eben die Verdunstung der in der Erde enthaltenen Feuchtigkeit am stärkten ist. Da der Ursprung der atmosphärischen Elektrizität seit Jahren eine der meist umstrittenen physikalischen und meteorologischen Fragen bildet, so ist der von Pellat gelieferte Beitrag von besonderer Wichtigkeit. Uebrigens machte der Gelehrte noch darauf aufmerksam, dass der aus Schornsteinen in die Luft entsandte Rauch ebenfalls ein ansehnlicher Elektrizitätsträger ist, und zwar ist der Rauch gewöhnlich mit negativer Elektrizität geladen.

Die gegenwärtige Aluminiumindustrie. Was die Aluminiumindustrie der letzten zwei Jahre am besten kennzeichnet, ist die Abwesenheit von gänzlich neuen Fabrikationsverfahren. Wie vorher wird das Aluminium durch Elektrolyse von reiner Thonerde, die aus Bauxit erhalten und in Kryolith oder in einem ähnlichen Doppelfluorür gelöst ist, hergestellt.

Die Héroult-Hallsche Methode erscheint als eine solche, die durch andere Methoden nicht ersetzt werden wird. Es ist merkwürdig, dass man sogar in einem Lande wie Schottland, wo es an Kohle nicht fehlt, vorzieht, Wasserkraft für die Elektrolyse zu gebrauchen. Für Lichtcentralen erwies sich eine Wasserkraft nicht immer von Vorteil, da die Arbeitsbedingungen für diese wechselnde sind; das elektrolytische Verfahren ist aber continuierlich und gestattet daher eine günstige Ausnützung der Wasserkräfte. Nach den letzten Angaben soll 1 kg Aluminium nicht mehr als 12 elektrische Pferdekraftstunden verbrauchen, bei 3—5 V und für eine Badtemperatur von 750—850° C. — Die gegenwärtige Aluminiumindustrie ist in der Fortentwicklung durch die in den verschiedenen Weltteilen allgemeine Verbreitung der Anwendung dieses Metalles begriffen. Seit langer Zeit gedenkt man Aluminium in Indien herzustellen, da die Wasserkraft dort sehr billig, jedenfalls billiger als in Pittsburgh ist; nur der Mangel an Korund hielt von der Errichtung grosser Fabriken ab. — Sollte Aluminium wirklich im Grossen an Stelle des Kupfers für oberirdische elektrische Leitungen benützt werden, so würde die ganze Aluminiumindustrie selbstredend hierdurch bedeutend gewinnen. Jedenfalls kann Aluminium gegenwärtig nur für oberirdische, nicht isolierte Leiter benützt werden, da wegen des grösseren Querschnittes, der dem Drahte gegeben werden muss infolge der geringeren Leitfähigkeit dem Kupfer gegenüber mehr Isoliermaterial verbraucht werden würde. Für Telephonleiter, sowie für Kraftübertragung auf grosse Entfernungen mag es ja ganz geeignet sein, wie es die Einrichtung von Foyers in Schottland und zahlreiche in den Vereinigten Staaten zeigen. Ueberall, wo nicht isolierte Leiter verwendet werden können und ein Spannungsverlust nicht nachteilig ist, ist die Anwendung desselben eine vorteilhafte. Seit längerer Zeit ist sein Wert für alle über Wasserspiegel liegenden Teile eines Schiffes bekannt. Für diejenigen Teile aber, die mit dem Meereswasser in Berührung kommen, bestehen Bedenken bezüglich seiner Eignung. Manche behaupten, dass das Aluminium dem Meereswasser nicht widerstehen könne; andere dagegen, dass, reines Aluminium vorausgesetzt, dieses vom Meereswasser nicht angegriffen wird. Das Eine aber steht fest, dass Aluminiumlegierungen im Meereswasser durchaus nicht benützt werden können. (Nach Engineer und Engineering Dtsch. Elt. Wien.)

Ueber den Siedepunkt der verschiedenen Gase giebt die Londoner Zeitschrift »Engineering« eine Zusammenstellung, die die wesentlichsten Stoffe umfasst, soweit ihr Siedepunkt unter dem Gefrierpunkt liegt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der sog. Aggregatzustand eines Stoffes etwas Wandelbares ist und dass es von dem Einfluss der Temperatur und des Druckes abhängt, ob sich ein Stoff im festen, im flüssigen oder im gasförmigen Zustande befindet. Vom Wasser ist diese Wandlung (Eis, Wasser, Dampf) dem Menschen seit jeher vertraut, von einer grossen Zahl anderer Körper jedoch hat man einen derartigen Wechsel erst in jüngster Zeit nachgewiesen. Es giebt nämlich recht viele Stoffe, die bei gewöhnlichen Temperaturen und bei dem normalen Luftdruck stets nur gasförmig vorhanden sind, aber auch diese lassen sich sämtlich durch Anwendung geeigneter Apparate mindestens verflüssigen, wenn nicht verfestigen. Der Wasserstoff hat einer solchen Behandlung am längsten widerstanden und ist erst etwa vor einem Jahre zum ersten Male ebenfalls zur Verflüssigung gebracht wurden. Dazu bedarf es der Erzeugung ganz ausserordentlich niedriger Temperaturen, während andere Gase schon bei recht geringer Kälte flüssig werden. Schweflige Säure geht bei —10° C. aus dem gasigen in den flüssigen Zustand über, Chlor verflüssigt sich bei —33, Ammoniak bei —38, Schwefelwasserstoff bei —62, Kohlensäure bei —78, Salpetersäure bei —88, Aethylen bei —102, Scheidewasser bei —153, Sumpfgas bei —164, Sauerstoff bei —183, Argon bei —187, Kohlenoxyd bei —190, Luft bei —192, Stickstoff bei —195 und endlich Wasserstoff bei —238° C.

In England stellt man aus den Abfällen von Fischen ein Oel her, welches ausserordentlich schwer ist und welches ausgezeichnete isollerende Eigenschaften besitzt. Dasselbe kostet fast gar nichts herzustellen und hat dabei einen sehr hohen Handelswert. Für elektrische Zwecke lässt sich dasselbe in mannigfaltigster Weise nutzbar machen, zumal man es durch Pressen in feste Körper umwandeln kann, die in Form von Platten für Dynamomaschinen, Schaltbretter etc. vorteilhaft verwendet werden. Man hat gleichfalls Riemenscheiben, Wagenräder, Eisenbahnschwellen und dergleichen aus der Masse hergestellt. Denselben wird nachgerühmt, dass sie weder durch Temperatureinflüsse noch durch Feuchtigkeit beeinträchtigt werden. Imprägniert man Gewebe mit derartigem Oel und behandelt sie in der beschriebenen Weise, so erhält man ein Material, welches vulkanisierte Fiber bei weitem übertrifft und welches mit Vorteil an Stelle von Ebonit oder Hartgummi verwendet werden kann.

Der Cellulosestoff als Isoliermaterial. Es ist bekannt, dass der Cellulosestoff in Papierform einen sehr hohen Isolationswiderstand besitzt und in gut isolierender Masse richtig getränkt, alle Eigenschaften eines vorzüglichen Isolators in sich vereinigt und dabei sehr dauerhaft ist. Letztgenannte Eigenschaft wird in erster Reihe von jenen gewürdigt werden können, die wiederholt die befremdende Erfahrung gemacht haben, dass die allgemein eingeführten, sogenannten Para-

gummischnüre den Erwartungen in dieser Hinsicht nicht entsprechen, insofern der anfangs verhältnismässig genügend hohe Isolationswiderstand dieser Leitungen in kurzer Zeit auffallend herabgeht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Natur des Paragummi, welches bei der Fabrikation dieser Leitungen verwendet wird. Das dünne Paragummihäutchen, mit welchem derartige Leitungen bedeckt sind, enthält, wie bekannt, Schwefel, welcher sich schon bei gewöhnlichen Witterungsverhältnissen ausscheidet und in Berührung mit dem Kupfer, selbst wenn es verrinnt ist, Schwefelkupfer bildet. Dieser physischen und chemischen Veränderungen zufolge wird das Paragummi spröde, rissig, brüchig, das Schwefelkupfer, welches in feinverteiltem, russartigem Zustande den Leiter durchaus bedeckt und äusserst hygroskopisch ist, verursacht die rasche Verminderung des Isolationswiderstandes der Leitung. Die elektrischen Leitungen mit Cellulose-Isolation werden in der Weise hergestellt, dass man den blanken Litzenleiter abwechselnd mit zwei Baumwolle- und zwei Celluloselagen umgiebt und mit gut isolierender Masse, nach einem eigenartigen Verfahren vollständig imprägniert. Die bei dem Paragummi beobachtete nachteilige Veränderung ist bei den Celluloseleitungen vollständig ausgeschlossen und bleibt daher der anfänglich hohe Isolationswiderstand derselben für lange Zeit gesichert. Sehr umfassende Isolationsmessungen, welche von der Versuchsanstalt für Elektrotechnik des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien, des elektrotechnischen Instituts der k. k. Hochschule in Wien, des königl. ungar. technologischen Gewerbemuseums in Budapest etc. ausgeführt worden sind, haben bezüglich des hohen Isolationsvermögens der Celluloseleitungen, wie der »El. Neu. Anz.« mitteilt, ganz überraschend günstige Ergebnisse erzielt. Nach dem Messprotokoll über vergleichende Messungen des königl. ungar. Gewerbemuseums in Budapest ergicht sich, dass der Isolationswiderstand des unter dem Namen »Cellulose-Leitungsdraht« eingesandten Drahtes sowohl in trockenem, als auch in feuchtem Zustande vielmal grösser ist, als der Isolationswiderstand des Vergleichsdrahtes. Besonders in feuchtem Zustande konnte ein überaus hoher Isolationswiderstand des »Cellulosedrahtes« in Bezug auf den des Vergleichsdrahtes konstatiert werden and derselbe verminderte sich verhältnismässig so langsam, dass er nach 24 stündigem Wasserbade noch immer circa zehnmal grösser war, als der Isolationswiderstand des Vergleichsdrahtes nach einem Wasserbade von 8 Minuten.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Elektrotechnikers litterarisches Auskunftsbuch. Die Litteratur der Elektrotechnik, Elektrizität, Elektrochemie, des Magnetismus, der Telegraphie, Telephonie, Blitzschutzvorrichtungen, Röntgen-Strahlen sowie der Carbid- und Acetylenindustrie der Jahre 1888—1899. (Geschlossen am 1. Juli 1899.) Mit Schlagwortregister zusammengestellt von Friedr. Schmidt-Hennigker. Fünfte ergänzte Auflage. Leipzig. Verlag von Oskar Leiner. 1899.

Das vorliegende Werkchen enthält eine grosse Anzahl von litterarischen Angaben, die dem Elektrotechniker immerhin gute Dienste leisten werden, wenn sie auch weit davon entfernt sind, auf Vollständigkeit Anspruch machen zu können, was insbesondere für unser engeres Fachgebiet, die Elektrochemie, zutrifft.

Minet, Ad. Analyses Electrolytiques. Paris. Gauthier-Villars, Editeur.

Dieses neue Werk ist die Fortsetzung einer Serie von vier Bänden über Elektrochemie aus der Feder desselben Autors, welche bereits früher von uns besprochen worden sind. Die in denselben besprochenen Methoden der quantitativen Analyse auf elektrolytischem Wege beziehen sich auf die Metalle für sich oder in Gemischen und sind sämtlich in der Praxis bereits erprobt. Das Werk wird für die weitesten Kreise, insbesondere auch für diejenigen des technischen Grossbetriebes von Interesse sein.

Liesegang, R. Ed. Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. Zweite Auflage. Düsseldorf. Ed. Liesegangs Verlag. 1899. Preis M.3,—.

Das vorliegende Werkchen handelt von einer der neuesten technischen Fragen, deren Möglichkeit von allen Seiten überhaupt abgestritten wird. Der Verfasser weist nach, dass diese Möglichkeit unter allen Umständen vorhanden ist und fässt die Phänomene, auf welche sich der zukünftige praktische Apparat zum Fernsehen erbauen wird, unter dem Namen »Elektrische Lichtwirkungen« zusammen. Die elektrischen Lichtwirkungen behandelt er zunächst ausführlich, und im Anschluss hieran bespricht er die verschiedenen Arten derselben. Das Werk dürfte sicherlich das Interesse der weitesten Kreise erregen.

Meyer, Richard. Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Achter Jahrgang 1898. Braunschweig 1899. Druck und Verlag von Fr. Vieweg & Sohn. Preis gebunden M. 15,—.

Die Anordnung des Stoffes ist bei vorliegendem Werke die altbewährte geblieben, und da auch die Mitarbeiter ihre bewährten Kräfte wie in früheren Jahren in den Dienst der Sache gestellt haben, so können wir das bei den früheren Jahrgängen über die Vorzüge dieses Werkes nur wiederholen. Die vierzehn Kapitel desselben sind jedes für sich von einer bewährten Autorität auf dem betreffenden Gebiete, und es ist die Litteratur durchweg in ausgedehntestem Massstabe berücksichtigt. Jedes Kapitel stellt demnach ein in sich abgeschlossenes Ganzes dar, welches die Fortschritte auf dem betreffenden Gebiete in kritischer und ausführlicher Weise behandelt, sodass es dem Fachmann ein wertvolles Nachschlagemittel, dem Fernerstehenden hingegen ein guter Ueberblick zur allgemeinen Orientierung ist. Das ganze Werk giebt einen vollkommenen und lückenlosen Ueberblick über die wichtigsten Arbeiten auf chemischem Gebiete während des Jahres 1899. Da auch die Ausstattung die altbewährte vorzügliche geblieben ist, so können wir auch den neuen Jahrgang unsern Lesern mit gutem Gewissen aufs beste empfehlen.

Elektrischer Einzelantrieb in den Maschinenbau-Werkstätten der A. E. G. Berlin 1899. A. E. G.

Das prachtvoll ausgestattete Werk, auf das wir hierdurch die Aufmerksamkeit unserer Leser hinlenken möchten, enthält die Entwickelung der Maschinenbau-

Werkstätten der A. E. G. Ferner allgemeines über den elektrischen Betrieb in Neuanlagen sowie über den Bau und die Einrichtungen der neuen Bauwerkstätten der A. E. G. Der zweite Teil handelt vom elektrischen Einzelantrieb mit Drehstrom, und zwar sind der Motor für den Einzelantrieb, die transportablen Werkzeuge und die Zahnradübertragung behandelt. Der beiliegende grosse Plan der Maschinenbau-Werkstatt der A. E. G. ist ein Meisterwerk der Photographie und Reproduktionstechnik und gewährt einen interessanten Einblick in diese wundervolle Werkstätte industrieller Thätigkeit.

Im Anschluss an dieses Werk hat die A. E. G. ein zweites herausgegeben, welches eine geschichtliche Darstellung der Entwickelung dieser Gesellschaft sowie Abbildungen der vier Fabriken derselben, nämlich der Maschinenfabrik, der Apparatefabrik, des Kabelwerkes und der Glühlampenfabrik enthält. Wie nicht anders zu erwarten, sind auch hier die Reproduktionen von höchster Vollendung, und sie gewähren einen interessanten Einblick in den Betrieb dieser grossen Elektrizitäts-Gesellschaft.

Ein weiterer dritter Band enthält Abbildungen der von der Gesellschaft ausgeführten Anlagen zur Erzeugung elektrischen Lichtes, ferner von elektrischen Trambahnen, Eisenbahnen, von Ausstellungen, Boden sowie von Apparaten, welche die Gesellschaft herstellt. Die drei Bände zusammen sind ein hervorragender Beitrag zur modernen technischen Litteratur.

PERSONALIA.

Im Anfang des Monats August starb in Heidelberg **Robert Wilhelm Bunsen,** der Altmeister der Chemie, in Folge von Altersschwäche. Mit ihm ist einer jener genialen Männer der alten Schule dahingegangen, welche den Neuen zum Vorbild zu dienen berufen waren. Seine zahlreichen grossen Verdienste um die Chemie, Physik, Technik, Astronomie sind zu bekannt, als dass eine Aufzählung neues bieten könnte. Er war einer der letzten aus jener Zeit, in welcher, wie der Ausspruch eines grossen Mannes lautet, »von Wenigen Grosses geleistet wurde«.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow,* Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. St. 5626. Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — F. Störmer, Christiania, Norwegen, Zedlitzstr. 5.

Kl. 12. 119398. Ozon-Apparat für dunkle Entladung mit durchgeführten metallisch gefüllten Röhrchen. Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstrasse 13.

Kl. 12. 119399. Ozon-Apparat für dunkle Entladung mit strahlenförmig eingeführten metallischen Entladern. Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstrasse 13.

Kl. 12. 119400. Ozon-Apparat für helle Entladung aus durchsichtiger erweiterter Röhre mit eingeführten Funkenbildnern. Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstr. 13.

Kl. 21. G. 12943. Sammler-Elektrode mit nachgiebigem Metall-Rahmen. — Frl. Wilhelmine Graeber, Basel.

Kl. 21. St. 5736. Einrichtung zur funkenlosen Unterbrechung von Stromkreisen; Zus. z. Pat. 99833. — Adolph Müller, Hagen i. W.

Kl. 21. M. 16181. Elektrode für Stromsammler. — H. Mildner u. O. Pinschel, Löbtau bei Dresden, Rabenauerstr. 5.

Kl. 21. A. 6176. Stromschlussapparat mit zwei oder mehreren Elektromagnetpaaren. — Aktiengesellschaft Mix & Genest, Berlin, Bülowstrasse 67.

Kl. 21. B. 24124. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen. — M. Boehm, Berlin, Georgenstrasse 44.

Kl. 21. P. 9830. Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co., Hamburg I, Fehlandstrasse 19b.

Kl. 21. W. 14879. Isolator. — Frederick Henry Withycombe, Montreal, Kanada.

K. 21. F. 11443. Quecksilberkontakte für schnelle Ausserbetriebssetzung einzelner Zellen von elektrischen Sammlerbatterien; Zus. z. Pat. 103045. — Ferdinand Faber, Elberfeld, Döppersberg 20—22a.

Kl. 21. M. 16801. Einrichtung zur funkenlosen Unterbrechung von Stromkreisen; Zus. z. Anm. St. 5736. — Adolph Müller, Hagen i. W.

Kl. 21. P. 10003. Sammlerelektroden aus Eisen. — Akkumulatorenwerke System Pollak, Frankfurt a. M.

Kl. 21. V. 3404. Elektrische Lampe mit feststehenden Elektroden. — A. Vosmaer, Haarlem, Holland.

Kl. 21. T. 6250. Isolierrolle für elektrische Drähte. — John Treleaven, Vancouver, Britisch Columbia, Kanada.

Kl. 21. Z. 2444. Schalter mit elektromagnetischem Hilfsschaltwerk zur Verlegung der Funkenstrecke. — Thorsten von Zweigbergk, Cleveland, Ohio, V. St. A.

Kl. 30. 119306. Induktionsapparat, welcher in den als Elektroden dienenden Handhaben eingebaut ist. Graetzer & Ipsen, Berlin.

Kl. 75. R. 12322. Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode; Zus. z. P. 102774. — Albert Tomlinson Wright, Liverpool, England, 17 Water Street.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. 118354. Stromrichtungsanzeiger mit selbstthätigem Umschalter, bestehend aus zwei rotierenden gegen Kontaktfedern abwechselnd schleifenden Halbringen und einem über eine Skala bewegten Zeiger. K. L. Krausse, Kamenz i. S.

Kl. 21. 118632. Kontaktdeckel für galvanische Primär- und Sekundär-Batterien mit auswechselbaren Elektroden, dessen Kontaktknöpfe fest oder lösbar angebracht sind. — Albert Silbermann, Berlin, Blumenstrasse 74.

Kl. 21. 118363. Elektrodenplatte, deren mit Krallen besetzte Verbindungsstäbe diagonal angeordnet sind. E. Franke, Berlin, Schiffbauerdamm 33.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**
Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. **Heft 7.** **1. Oktober 1899.**

ÜBER DIE BEZIEHUNGEN DER ALLGEMEINEN EIGENSCHAFTEN DER ELEMENTE ZU DEREN ATOMGEWICHTEN.

Von *W. Sander*, Mittweida.

Seit Mendelejew und L. Meyer ist es bekannt, dass die allgemeinen Eigenschaften der Elemente mit deren Atomgewichten in bestimmter Beziehung stehen und sich meist periodisch ändern, wenn die Elemente nach ihren Atomgewichten geordnet werden. Die genannten Forscher bauten auf Grund vergleichender Beobachtungen ihr »natürliches System« der Elemente auf. Sie unterscheiden 8 bezw. 9 Gruppen, in welchen die Anfangsglieder chemisch elektropositiv sind, die nachfolgenden diesen Charakter immer mehr verlieren und die Endglieder elektronegative Eigenschaften haben. Der Unterschied der Atomgewichte der aufeinander folgenden Elemente, sowie derjenige für die aufeinander folgenden Gruppen zeigt dabei eine gewisse Gesetzmässigkeit.

Aehnliche Verhältnisse treten nun in ganz augenfälliger Weise zu Tage, wenn man die quantitativen Zahlenwerte der betreffenden Eigenschaften als Funktion der Atomgewichte in einen Linienzug einträgt. Dieser Vorgang ist vereinzelt wohl schon eingeschlagen worden. Der Zweck dieser Zeilen ist der, an der Hand der sich ergebenden Kurven diese interessanten Beziehungen näher zu beleuchten und auf die allen gemeinsame Gesetzmässigkeit hinzuweisen. In den Kreis der Betrachtungen sind nur Elemente mit festem Aggregatzustande gezogen, flüssige oder luftförmige Elemente zeigen ein abweichendes Verhalten.

1. **Die spezifische Wärme.** Die spezifische Wärme ist auffallender Weise **keine periodische Funktion.** Bekanntlich lassen sich die spez. Wärmen der meisten Elemente aus dem Produkte des Atomgewichtes mal der spezifischen Wärme, das nahezu übereinstimmend ~ 6 ist und die Atomwärme heisst, berechnen ($A \cdot c \sim 6$). In Figur 78 sind die spezifischen Wärmen, soweit sie mir zugänglich waren, eingetragen. Sie schliessen sich mit befriedigender Genauigkeit an eine Hyperbel $y = 6 \frac{1}{x}$ ($y = c$; $x = A$) an. Grössere Abweichungen zeigen nur wenig Elemente, wie C, B, Si (nicht eingetragen) und Li, Ca, Mn, Mo. Neuere Forscher haben, von diesen Abweichungen ausgehend, einen anderen, nicht so einfachen Zusammenhang zwischen A und c aufgestellt, welcher jedoch die durch die Figur so augenfällig sich ergebende Gesetzmässigkeit nicht ungültig macht.

2. **Das spezifische Gewicht.** Fig. 79 zeigt die erhaltenen Kurven, wenn man das spezifische Gewicht als Ordinaten, die Atomgewichte als Abscissen aufträgt. Die periodische Aenderung tritt hier in äusserst prägnanter Weise zu Tage. Es treten sieben Perioden

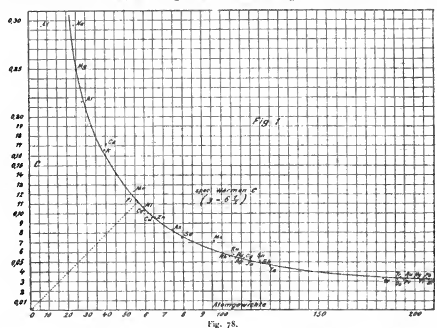


Fig. 78.

auf, wenn man die kleinen, scheinbar unregelmässigen Perioden mitzählt. Der Linienzug zeigt eine merkwürdige Regelmässigkeit; selbst die anscheinend zufälligen Krümmungen

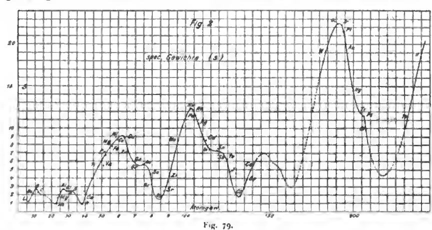


Fig. 79.

wiederholen sich in jeder Welle. Gerade diese Kurve konnte mit ziemlicher Genauigkeit gezeichnet werden, weil für die meisten Elemente sichere Zahlenwerte vorlagen. Für die folgenden charakteristischen Linien anderer Eigenschaften war die Kurve ein willkommenes

Hilfsmittel, da sich durch Vergleiche anscheinend regellos liegende Punkte zu passenden Linienzügen vereinigen liessen. Die eingehende Betrachtung der Figur lässt unschwer das Mendelejew'sche periodische System erkennen. Die Anfangsglieder der erwähnten Gruppen sind auf der ersten Welle zu finden, die folgenden haben eine übereinstimmende Lage auf den anderen Wellen. Der Verlauf des ganzen Wellenzuges ist weiter auch insofern bemerkenswert, als das Anwachsen der Wellenhöhen regelmässig ist, die Wellengipfel und Thaler liegen auf einer Einhüllenden von einfachem Verlauf.

3. **Der lineare Ausdehnungscoëfficient für die Wärme.** Die Kurve für den Ausdehnungscoëfficient der festen Elemente (Fig. 80) zeigt wieder den so bezeichnenden Wellenzug mit 7 Wellen, die annähernd gleiche Lage, wie die in Fig. 79 haben. Die Ordinaten zeigen ein reciprokes Verhalten, indem kleinen Werten von s (Fig. 79) grosse Werte von α (Fig. 80) entsprechen und umgekehrt. Eigentümlicher Weise zeigen sich auch hier die unregelmässigen Krümmungen, jedoch auf der linken Seite der Wellen. Die Wellenhöhe nimmt im Gegensatze zu vorigem Bilde mit wachsendem Atomgewichte ab. Trotzdem nur verhaltnissmässig wenig Werte zur Verfügung standen, konnte der Linienzug mit ziemlicher Sicherheit gezeichnet werden. Die Punkte liegen fast alle in der Kurve, nur der Wert für Antimon (Sb) fällt ausserhalb. Nicht unerwähnt soll gelassen werden, dass sich der Wellenzug nur über einen bestimmten Flächenraum erstreckt, der augenscheinlich von hyperbolischen Linien begrenzt wird.

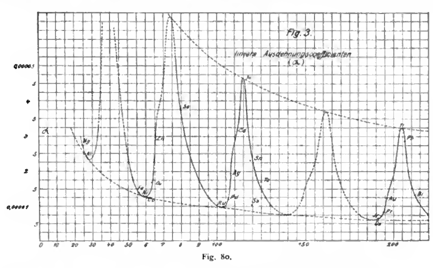


Fig. 80.

4. **Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in den Normallösungen ihrer Salze.** Auch dies, erst seit kurzem näher bekannte Verhalten der Elemente unterwirft sich, wie aus Fig. 81 hervorgeht, der durch die obigen Betrachtungen genügend gekennzeichneten Gesetzmässigkeit. Es sind nur wenige Werte eingetragen, die mir gerade zugänglich waren, es dürfte sich bei der Beachtung neuerer Zahlenwerte die Kurve noch sicherer zeichnen lassen. Sie erscheint auch in der gegebenen Form schon äusserst lehrreich und lässt die ungefähre Ermittelung noch unbekannter Wanderungs-Geschwindigkeiten zu. Die Form der Wellen schliesst sich derjenigen in Fig. 79 an, ebenso deren Lage. Bemerkenswert ist hier, dass die Wellengipfel in ungefähr derselben Höhe liegen; die tiefsten Punkte der Wellen liegen auf einer gekrümmten Linie, deren Charakter nicht deutlich erkennbar ist. Die Elemente mit den Atomgewichten von 7 bis ✓ 27 gehören einer kleineren Welle an, die von den übrigen abweicht, eine Erscheinung, die sich auch schon in Fig. 79 zeigt. Als Massstab für die Werte gilt die linksseitige Bezifferung der Ordinatenaxe. Die Ordinaten sind in mm/1000 Sek. als Geschwindigkeitseinheit angegeben.

5. **Leitfähigkeit, bezogen auf Quecksilber bei 0° = 1.** Die Leitfähigkeit für

Elektrizität ist ihrer Grösse nach leider nur fur verhältnismassig wenige Elemente bekannt. Die spärlichen Angaben sind in Fig .81 eingetragen und durch strichpunktierte Linienzuge verbunden, welche wieder periodischen Charakter vermuten lassen. Die Wellen sind

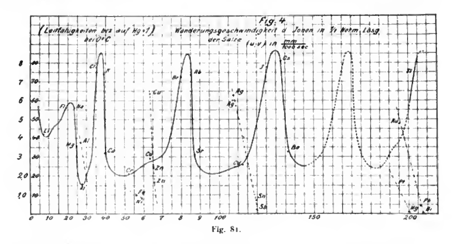


Fig. 81.

jedoch scheinbar in getrennte Gerade aufgelöst. Gerade die Kenntnis der Kurve für die Leitfahigkeit könnte für die heutige Elektrotechnik von unmittelbar praktischem Nutzen sein, indem sie auf günstigere Leitungsmaterialien, wie das jetzt allgemein angewendete Kupfer, hinweisen könnte.

6. **Aenderung der thermoelektromotorischen Kraft (Δ e) bei einer Temperaturdifferenz von 1° C.** Es sind auch hier nur

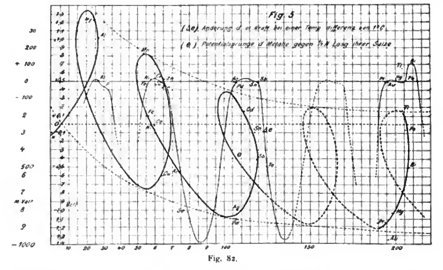


Fig. 82.

wenige Werte bekannt, welche überdies nur innerhalb der Temperaturgrenzen von etwa 0 — 100° C. Gültigkeit haben. Sie sind auch insofern etwas unsicher, weil das thermoelektrische Verhalten bekanntlich schon durch ganz geringe fremde Beimischungen, oder

nur durch verschiedene molekulare Lagerung (hart, weich, spröde, dehnsam) der verwendeten Stoffe erheblich geändert werden kann. Immerhin ist die periodische Aenderung wieder ganz deutlich zuerkennen. (Fig. 82.) Auch die Lage der Wellen ist den früher betrachteten Figuren entsprechend. Sie verlaufen ziemlich regelmässig und scheinen sich zwischen zwei zur Abscissenaxe parallelen Geraden auszubreiten. Die Kurve ist schwächer ausgezogen und giebt die elektromotorischen Kräfte in Mikro-Volt, bezogen auf Blei = 0 an.

7. **Einzelspannungen der Metalle gegen die Normallösungen ihrer Salze.** Die stark ausgezogene Linie der Figur 82 giebt eine Zusammenstellung dieser nach den neueren Messungen mit der Normalelektrode erhaltenen Werte. Es sind mittlere Werte eingesetzt, weil die Messungen zeigten, dass der Unterschied für schwefel-, chlor-, salpetersaure Salze, die in Frage kommen, nur sehr gering ist. Der erhaltene Linienzug entwickelt sich zwar wieder periodisch, die Wellen haben sich jedoch zu Schleifen ausgebildet. Wenn auch der genaue Verlauf letzterer durch die vorliegende Figur noch nicht gegeben ist, da eben zu wenig Werte zur Verfügung standen, die wesentliche Form der Kurve und deren Lage ist damit aber jedenfalls schon bestimmt. Die Begrenzungslinien scheinen hyperbolische Linien zu sein. Die Spannungen sind in Volt angegeben.

Die vorstehenden Ausführungen bringen zwar nichts prinzipiell Neues, sie zeigen jedoch durch Zusammenstellung mit den zugehörigen Kurven in besonders augenfälliger Weise, dass die allgemeinen Eigenschaften der Elemente in gewissem Zusammenhange mit deren Atomgewichten stehen und in der Regel periodische Funktionen derselben sind. Die Perioden wiederholen sich gut übereinstimmend bei denselben Werten der Atomgewichte. Das Gesetz dieser Abhängigkeit ist bei jeder Eigenschaft ein anderes, wie die verschiedene Form der Kurven und besonders deren Begrenzungslinien zeigen. Die augenfällige Gesetzmässigkeit, wie sie in dem Verlauf der gegebenen Linien ausgedrückt ist, bestätigt die Vermutung, dass die quantitative Grösse der Eigenschaften vielleicht einer einfachen mathematischen Formulierung zugänglich sei, welche Möglichkeit noch durch den Umstand unterstützt wird, dass sich die Kurven innerhalb bestimmter Flächenräume bewegen, die einfache Begrenzungslinien haben, deren Formeln man jetzt schon annähernd richtig aufstellen könnte. Die gegebenen Beispiele lassen es auch wahrscheinlich erscheinen, dass, wie schon oft ausgesprochen wurde, alle Eigenschaften das besprochene Verhalten zeigen. Die Kenntnis des genauen Verlaufes dieser charakteristischen Linien wäre ein äusserst wertvolles Hilfsmittel für die chemische und physikalische Forschung. Sie liesse vielleicht auch eine unmittelbar nutzbringende Anwendung zu beim Aufbau von chemischen und thermoelektrischen Stromerzeugern, zur Auffindung besserer oder billigerer Leitungsmaterialien.

Bei der vergleichenden Betrachtung der auffallend immer an derselben Stelle der Atomgewichtsreihe sich wiederholenden periodischen Linienzüge ist man geneigt, sich der bekannten Theorie hinzuneigen, dass unsere bis jetzt als einfach betrachteten Elemente nur Verbindungen von einer geringen Anzahl noch unbekannter Grundelemente seien. Man könnte sich etwa vorstellen, dass diese verschiedene Eigenschaften hätten, welche sich in unseren jetzigen Elementen je nach den Mengenverhältnissen kombinieren würden, vielleicht in ähnlicher Weise, wie man es bei Metalllegierungen beobachtet.

ÜBER DAS VERHÄLTNIS ZWISCHEN ELEKTROMOTORISCHER KRAFT UND CHEMISCHER WÄRME IN DEN GALVANISCHEN ELEMENTEN.

Von *Theodor Gross.*

In einem Stromkreise, der von allen äusseren Einwirkungen, wie Wärmezufuhr, Induktion u. s. w. vollständig isoliert ist, kann das von dem Prinzip der Energieerhaltung geforderte Aequivalent der elektromotorischen Kraft nur durch die in ihm

stattfindenden chemischen Vorgänge gegeben sein. Hieraus folgt nun aber noch nicht, dass die Energie der letzteren das genaue Aequivalent der elektromotorischen Kraft ist; vielmehr könnte ein Teil der chemischen Energie als Wärme auftreten, so dass die elektromotorische Kraft geringer würde, als deren ganzes Aequivalent.

In einem Elemente, worin dieses der Fall ist, wird ausser der Stromwärme, die dem Quadrate der Stromintensität und dem Widerstande proportional ist, in den Schichten der Leiter, wo die elektromotorische Kraft entsteht, noch die nicht in elektromotorische Kraft verwandelte chemische Energie als Wärme vorhanden sein, und das Element wird somit, auch wenn man ihm die Stromwärme vollständig entzieht, unter Erwärmung arbeiten.

Andererseits könnte, allgemein betrachtet, die elektromotorische Kraft auch grösser sein als das Aequivalent der chemischen Energie, wenn nämlich durch den chemischen Vorgang ein Teil der auf den Leitern als solche vorhandenen Wärme verwandelbar würde. Alsdann würde das Element unter Abkühlung arbeiten.

Aus dem Prinzip der Energieerhaltung allein lässt sich also der quantitative Zusammenhang zwischen Warme und elektromotorischer Kraft nicht bestimmen, und thatsächlich bestehen auch zwischen beiden in den galvanischen Elementen mehr oder weniger grosse Unterschiede, die sich nicht auf Beobachtungsfehler zurückführen lassen.

Es ist daher die sehr wichtige Frage zu beantworten, in welchem gesetzmässigen Zusammenhange die Werte beider Energieformen in den galvanischen Elementen stehen; denn, dass ein solcher vorhanden ist, wird von vorneherein anzunehmen sein.

H. von Helmholtz versuchte, diese Frage durch eine Theorie zu beantworten, die er auf den sogen. zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie von Clausius gründen wollte.

»Die Vorgänge in einem konstanten Elemente, welche bei verschwindend kleiner Stromintensitat vor sich gehen«, sollen nämlich im Sinne des genannten Satzes umkehrbar sein: weil man dabei angeblich die dem Widerstande und dem Quadrate der Stromintensität proportionelle Stromwarme vernachlässigen kann[1]).

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen von H. Helmholtz. Zweiter Band. Leipzig, Barth. 1883, S. 961, Z. 1 ff.

Die beiden, Umkehrungen von einander darstellenden Vorgänge müssten nun aber folgende sein:

I. Ein konstantes Element, z. B. ein Daniell, von der elektromotorischen Kraft p werde in dem der letzteren entgegengesetzten Sinne in einen Stromkreis eingeschaltet, dessen konstante elektromotorische Kraft e nur unendlich wenig grösser als p ist, indem die Bezeichnung unendlich hier und im Folgenden nicht im strengen mathematischen Sinne zu verstehen ist.

Der Gesamtwiderstand r des so erhaltenen Stromes sei endlich: dann ist dessen Intensität $i = \frac{e - p}{r}$ ebenso wie dessen elektromotorische Kraft $e - p$ eine verschwindend kleine Grösse erster Ordnung. Dieser Strom wird in der Zeiteinheit von der Kupferelektrode des Daniell eine gewisse sehr kleine Menge Cu auflösen und an der Zinkelektrode die aquivalente Menge Zn aus $ZnSO_4$ abscheiden, und es werden diese Quantitäten von derselben Grössenordnung wie die Stromstärke, d. h. unendlich Kleine erster Ordnung sein, da sie der Stromstärke proportional sind. Folglich muss auch die chemische Wärme von der ersten Ordnung sein. Dagegen ist in jeder endlichen Zeit t die Stromwärme $i^2wt = (e - p)\,i\,t$ offenbar ein unendlich Kleines zweiter Ordnung. Sie kann also in diesem Falle, wie es H. v. Helmholtz will, vernachlässigt werden.

II. Nun werde die elektromotorische Kraft ausgeschaltet, und das Daniell für sich durch einen Widerstand R, der in dem oben angegebenen Sinne unendlich gross ist, geschlossen, bis die im Falle I ausgeschiedenen bezw. aufgelösten Mengen Zn und Cu umgekehrt wiederum aufgelöst bezw. ausgeschieden sind. Die dabei entwickelte chemische Warme wird dann entgegengesetzt gleich derjenigen im Falle I sein: in Bezug auf den chemischen Vorgang und die chemische Wärme ist somit der Fall II die Umkehrung des Falles I.

Dagegen ist die Stromwärme nun nicht mehr wie bei I ein unendlich kleines zweiter Ordnung, denn es ist die Stromwärme $i = \frac{p}{R}$ wiederum wie im Falle I unendlich klein von der ersten Ordnung; von derselben Ordnung ist jetzt aber auch die Stromwärme i^2R, da i^2 unendlich klein von der zweiten und R unendlich gross von der ersten Ordnung ist.

Die Stromwärme ist also jetzt von derselben Grössenordnung, wie die chemische Wärme und daher gegen diese nicht zu vernachlässigen.

Während also im Falle I die Stromleiter während jeder beliebigen Zeit t dieselbe Temperatur behalten, weil dann die Stromwärme $\frac{e-p}{r}$ i ein unendlich Kleines zweiter Ordnung ist, werden dieselben im Falle II nach Verlauf der Zeit t die Wärme $\frac{p}{R}$ i aufgenommen haben, wodurch ihre Temperatur um einen nicht zu vernachlässigenden Betrag gestiegen sein muss. Der Zustand der Stromleiter ist somit beim Aufhören des Stromes im Falle II nicht derselbe wie bei Beginn des Stromes im Falle I, und folglich sind I und II nicht Umkehrungen von einander im Sinne der mechanischen Wärmetheorie. Denn, teilen wir z. B. einer Gasmenge aus einer Wärmequelle von konstanter Temperatur eine gewisse Energie auf isothermem Wege mit, so muss bei der Umkehrung dieses Vorganges die mitgeteilte Energie dem Gase durch dieselbe Wärmequelle oder eine von ihr unendlich wenig verschiedene wiederum entzogen werden können. Bei dem vorliegenden galvanischen Vorgange müsste also entsprechend die Energie, die dem Daniell im Falle I aus dem Elemente mit der elektromotorischen Kraft e mitgeteilt ist, im Falle II wiederum in dieses Element zurückgeführt werden, was nicht möglich ist.

Auch die Zustände der Grenzschichten sind in den beiden betrachteten Fällen durchaus nicht Umkehrungen von einander.

Im Falle II ist zwischen der Zinkelektrode und dem Elektrolyten ein Potentialsprung vorhanden, der einem Wärmeverbrauch entspricht und innerhalb dessen die Elektrizität nicht fliesst, sondern von dem niedrigeren auf das höhere Potential gehoben wird.

Im Falle I dagegen, in welchem der Strom im Elektrolyten zur Zinkelektrode fliesst, ist dieser Potentialsprung durch die elektromotorische Kraft e ausgeglichen, und es wird zur Zersetzung von $ZnSO_4$ Wärme verbraucht. Also besteht in der genannten Grenzschicht in I Wärmeverbrauch und Fliessen der Elektrizität, in II Wärmeverbrauch und Potentialsprung, und folglich sind die Vorgänge in I und II nicht Umkehrungen von einander.

Das Ergebnis der vorstehenden Erörterung erhalten wir auch in folgender Form:

Die mechanische Wärmetheorie fordert, dass zwei Vorgänge, die Umkehrungen von einander sind, sich, vom Vorzeichen abgesehen, durch dieselbe Funktion darstellen lassen; dieser Bedingung genügen aber die betrachteten galvanischen Vorgänge nicht. Denn die im Falle I in dem Daniell angehäufte Energie ist, absolut genommen für die Zeiteinheit, gleich $p \cdot \frac{e-p}{r}$, und die ihm im Falle II entzogene Energie ist, absolut genommen für dieselbe Zeit, gleich $\frac{p}{R}$ p. Beide Grössen müssen gleich sein:

$$p \cdot \frac{e-p}{r} = \frac{p}{R} p.$$

oder

$$\frac{e-p}{r} = \frac{p}{R}.$$

Wären nun I und II Umkehrungen von einander, so müsste diese Gleichung eine Identität sein. Würden daher, wie es statthaft ist, die Grössen e, p, r, R als Funktionen der absoluten Temperatur ϑ dargestellt, so müsste auf beiden Seiten der Gleichung dieselbe Funktion von ϑ stehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall; vielmehr ist die vorstehende Gleichung eine Bedingungsgleichung, durch die eine der vier darin enthaltenen Grössen zu bestimmen ist, wenn die anderen drei gegeben sind.

Nach allem kann ich die Annahme, dass galvanische Vorgänge im Sinne der mechanischen Wärmetheorie umkehrbar sind, nicht für richtig halten, obwohl ihr viele Physiker beistimmen.

Wir können die Erörterung aber auch allgemeiner führen und sagen, die betrachteten galvanischen Vorgänge sind rein molekular und folglich vom Wege ganz unabhängig; die Frage nach ihrer Umkehrbarkeit verliert also jede Bedeutung.

Gegen die weitere Entwickelung, die von Helmholtz seiner Theorie giebt, sind ebenfalls wesentliche Einwendungen zu erheben. Derselbe stellt nämlich für die angeblich umkehrbaren galvanischen Vorgänge die Gleichung auf

$$\frac{1}{A} dQ = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right) d\varepsilon; \quad (\alpha)$$

hierin bezeichnet $\frac{1}{A}$ das mechanische Wärmeäquivalent, dQ die Wärme, welche dem galvanischen Elemente zuzuführen oder zu entziehen ist, um dessen Temperatur konstant zu erhalten, U die gesamte Energie des Elementes, ϑ die absolute Temperatur, p die Potentialdifferenz, $d\varepsilon$ die durch das Element gegangene Elektrizitätsmenge. In dieser Gleichung betrachtet von Helmholtz ϑ und ε als zwei von einander unabhängige Grössen, sodass dieselbe ein unvollständiges Differenzial darstellt, als dessen integrierenden Divisor er $\frac{1}{\vartheta}$ annimmt. So ergiebt sich die Entropiegleichung

$$dS = \frac{dQ}{A\vartheta} = \frac{1}{\delta}\frac{dU}{d\vartheta}d\vartheta + \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right)d\varepsilon, \quad (\beta)$$

und hieraus folgt nach bekannten Gesetzen

$$\frac{dS}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\frac{dU}{d\vartheta},$$

$$\frac{dS}{d\varepsilon} = \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right),$$

und, wenn die erste der letzten beiden Gleichnngen nach ε, die zweite nach δ differenziert wird,

$$\vartheta\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{dU}{d\varepsilon} + p. \quad (\gamma)$$

Die Gleichung (α) kann nun die Form erhalten

$$\frac{dQ}{A} = \frac{dU}{d\vartheta}d\vartheta + \vartheta\frac{dp}{d\vartheta}d\varepsilon. \quad (\delta).$$

Wird in der Gleichung (δ) $d\delta = 0$ gesetzt, so ergiebt sich der Ausdruck

$$\frac{dQ}{A} = \vartheta\frac{dp}{d\vartheta}d\varepsilon \quad (\varepsilon)$$

fur die von Helmholtz und anderen Physikern als »sekundare« bezeichnete Wärme, die dem Elemente zuzuführen oder zu entziehen ist, um dessen Temperatur konstant zu erhalten. Von dieser nur geringen sekundären Wärme abgesehen, soll die elektromotorische Kraft eines Elementes, der chemischen, für gleichwertige Quantitäten berechneten Wärme äquivalent sein: hiergegen spricht jedoch, wie wir weiter unten sehen werden, entschieden eine Reihe als zuverlässig anzunehmender Experimentalbestimmungen der elektromotorischen Kraft.

Die Gleichung (α) ist, wie man sieht, nach dem Schema der allgemeinen Gleichung der mechanischen Wärmetheorie aufgestellt. Denn, wird z. B. einem Quantum atmosphärischer Luft die Wärme dQ so langsam zugeführt, dass der Zustand des Gases in jedem Momente sehr wenig vom Gleichgewichte verschieden ist und bezeichnen U die innere Energie des Gases, p dessen spezifischen Druck, v dessen spezifisches Volumen, so hat die Gleichung für diesen Vorgang die Form

$$\frac{dQ}{A} = \frac{dU}{dp} + \left(\frac{dU}{dp} + p\right)dv. \quad (\alpha')$$

Hierin ist pdv der Ausdruck der ausseren Arbeit, wenn der äussere Druck auf das Gas annähernd gleich dem Gegendruck des letzteren ist und sich somit das Gas ohne merkliche lebendige Kraft ausdehnt. In diesem Falle kann der Vorgang umgekehrt werden. Besitzt aber das Gas bei seiner Zustandsänderung lebendige Kraft, so würde deren Ausdruck in die Gleichung für dQ aufzunehmen sein; die Gleichung (α) stellt somit alsdann den Vorgang nicht mehr vollständig dar. Ferner wurde ein solcher Vorgang nicht umkehrbar sein.

Also haben wir zunachst das bekannte Ergebnis dass die Gleichung (α') für umkehrbare Vorgänge gilt, bei welchen neben inneren Aenderungen *nur* aussere Arbeit, *ohne* lebendige Kraft stattfindet, und dass sie nicht gilt, wenn aussere Arbeit *und* lebendige Kraft vorhanden sind.

Hiermit ist aber die Geltung der Gleichung (α') noch nicht vollständig begrenzt.

Denken wir uns nämlich einen Vorgang, wobei neben inneren Aenderungen nur noch lebendige Kraft und keine äussere Arbeit vorhanden ist, so würde dieser zwar nicht umkehrbar sein, die Gleichung (α') würde aber für ihn gelten. Denn die äussere lebendige Kraft liesse sich als Arbeit durch den Ausdruck pdv messen, und die Gleichung (α') wurde demnach eine genaue Darstellung des Vorgangs sein.

Wenn wir alle theoretisch möglichen Fälle berücksichtigen, werden wir also nicht, wie üblich, sagen, die Gleichung (α) gilt nur für umkehrbare Vorgänge; sondern sie gilt für solche Vorgänge, wobei neben inneren Aenderungen nur äussere Arbeit (umkehrbar), oder nur äussere lebendige Kraft (nicht umkehrbar) vorhanden ist.

Betrachten wir nun die Gleichung (α) von von Helmholtz. Das Glied $pd\varepsilon$ in ihr ist gleich Potentialdifferenz $\times$ Elektrizitätsmenge, d. h. gleich der Stromenergie fur

die Zeiteinheit; er hat also diese Energie in seine Gleichung eingeführt und ihr einen Ausdruck gegeben, der von derselben Grössenordnung ist wie die übrigen Glieder der Gleichung, während er die allgemeine Voraussetzung machte, dass die Stromenergie vernachlässigt werden kann. In der That gilt auch die Gleichung (α) für ein Wärmeelement, das einem Strom von messbarer Stärke zugeführt oder entzogen wird, wenn eine etwaige äussere Arbeit beim Freiwerden der Ionen ausgeschlossen ist: dU ist die Aenderung der inneren Energie des Stromkreises und pdε diejenige der Stromenergie. Die Vorgänge in einem messbaren Strome sind aber jedenfalls auch nach von Helmholtz nicht umkehrbar; derselbe hat sich also mit sich selbst in Widerspruch versetzt. Der Gedankengang, der ihn dazu verleitete, ist nun leicht aufzufinden. Er wollte die Gleichung (α') der mechanischen Wärmetheorie auf galvanische Vorgänge anwenden und erinnerte sich, dass sie für umkehrbare Energieänderungen aufgestellt wird. Daher untersucht er, welche galvanischen Vorgänge der Bedingung der Umkehrbarkeit genügen, und glaubt zu finden, dass diese durch sehr schwache konstante Ströme erfüllt wird, weil, wie er annimmt, deren Stromenergie zu vernachlässigen ist. Indem er es aber unternimmt, eine Energieänderung in einem sehr schwachen Strome analytisch auszudrücken, stellt er eine Gleichung auf, welche nicht nur für sehr schwache, sondern mit der angegebenen Beschränkung auch für starke Ströme gilt, die er doch ausschliessen will.

Das alles konnte durch genauere Betrachtung der Gleichung (α') vermieden werden, woraus sich ergeben hätte, dass diese, wie oben dargelegt, auch für die nicht umkehrbaren Vorgänge gilt, wenn dabei ausser inneren nur Aenderungen der lebendigen Kraft stattfinden. Von solcher Art sind aber offenbar auch die galvanischen Vorgänge, gleichgiltig, ob der Strom schwach oder stark ist, wenn äussere Arbeit ausgeschlossen wird: denn durch Wärmezufuhr oder Entziehung wird in ihnen ausser der inneren Energie der Stromleiter nur noch die Stromenergie geändert. Letztere ist zwar auch molekulare Energie, aber durch einen Ausdruck von derselben allgemeinen Form analytisch darzustellen, wie die äussere Arbeit. Dass die Grössen p und *p* in den Gleichungen (α) und (α') eine verschiedene ***physikalische*** Bedeutung haben, kommt dabei für die allgemeine mathematische Behandlung der Gleichung nicht in Betracht.

Wenn somit die Gleichung (α) von H. von Helmholtz und die aus ihr sich ergebenden angenommen werden, so ist doch seine Ableitung derselben ganz zu verwerfen. Hervorzuheben wäre auch noch, das die Elektrizitätsmenge ε ebenso wie die Potentialdifferenz p nicht vollständig von der absoluten Temperatur unabhängig sind, während er ϑ und ε als unabhängige Veränderliche betrachtet; doch kann dieser Umstand wohl unberücksichtigt bleiben.[2])

Die experimentelle Prüfung der Formel von Helmholtz ist von den Herren Gockel und Jahn unternommen worden[3]), und ergab in einzelnen Fällen eine bessere in anderen eine schlechtere Uebereinstimmung derselben mit der Erfahrung. Aber die Bedingungen der Prüfung entsprachen nicht der theoretischen Voraussetzung von v. Helmholtz, indem die Stromenergie bei den Versuchen nicht eine zu vernachlässigende unendlich kleine Grösse zweiter Ordnung war, sondern in Rechnung gezogen wurde

Für die sehr unbefriedigende Ableitung der Formel von Helmholtz können die Beobachtungen also nichts beweisen.

Nach dem Vorstehenden hat von Helmholtz die Aufgabe, das Verhältnis zwischen der elektromotorischen Kraft und der chemischen Wärme zu ermitteln, keineswegs gelöst, und dieses ist auch von anderer Seite nicht geschehen[4]); ich will daher jetzt versuchen, den gesetzmässigen Zusammenhang zwischen beiden Energiewerten zu bestimmen.

Als allgemeine Voraussetzung nehme ich ebenfalls den bereits von Robert Mayer aufgestellten Satz an, wonach sich eine Wärmemenge nicht als Ganzes in Arbeit umsetzen lasst.[5])

Den als Wärme auftretenden, nicht in elektromotorische Kraft verwandelten Teil

[2]) Man vergleiche des Verfassers Aufsatz »Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf molekulare und im Besonderen auf elektrolytische Vorgänge«. Exner, Repertor., 1890, Heft 8, S. 473 ff.

[3]) Wiedemann, Annalen 28, S. 21 ff., S. 491 ff.

[4]) Ich unterlasse es, an dieser Stelle auf spätere rein theoretische Untersuchungen einzugehen; der Fundamentaleinwand einer fehlerhaften Anwendung des sogen. II. Hauptsatzes ist auch gegen sie zu erheben.

[5]) »So wenig aber eine gegebene Menge von Chlor, Metall und Sauerstoff ohne Bildung eines Nebenproduktes in chlorsaures Salz sich verwandeln lasst, so wenig können wir eine gegebene Wärmemenge als Ganzes in Bewegung umsetzen.« Mechanik der Wärme, 3. Auflage, herausgegeben von Weyrauch, Stuttgart, Cotta, 1893, S. 52, vorletzte Z. ff.

der chemischen Energie nennen von Helmholtz und andere, wie oben erwähnt, »sekundäre« Wärme; doch halte ich diesen Ausdruck nicht für zweckmässig gewählt. Denn die Bezeichnung einer Erscheinung als »sekundär« lässt annehmen, dass sie später als die wesentliche Erscheinung erfolgt, und dass sie auch nicht notwendig mit der ersteren verbunden ist. In einem solchen Sinne spricht man auch bei der Elektrolyse von sekundären Vorgängen, wobei freilich diese Bezeichnung auch nicht immer angemessen ist.

Die nicht in elektromotorische Kraft umgesetzte chemische Energie, die als Wärme auftritt, werde ich daher als »frei werdende« oder auch kurz als freie Wärme bezeichnen.

Ferner nehme ich als erfahrungsmässig feststehend an, dass die Gewichtsverhältnisse der an den beiden Polen aufgelösten bezw. abgeschiedenen Ionen, und somit auch die zugehörigen chemischen Wärmemengen durch die Valenz der in Betracht kommenden chemischen Elemente bestimmt werden.

Für die chemische Wärme liegt das bekannte Werk von J. Thomsen vor; elektromotorische Kräfte einer grossen Anzahl von Kombinationen sind von Herrn F. Braun[6]) und später von den Herren Wright, Thompson[7]) und Herroun[8]) und Pagliani[9]) bestimmt worden. Diese Bestimmungen zeigen nun, dass die elektromotorische Kraft in keinem Falle das genaue Aequivalent der chemischen Wärme ist, sondern dass zwischen beiden Werten teils geringe, teils sehr beträchtliche Unterschiede bestehen, und zwar letztere auch für solche galvanische Kombinationen, für welche die experimentellen Daten als hinlänglich zuverlässig anzunehmen sind und die Art ihrer thermochemischen Berechnung nicht zweifelhaft ist. Man hat allerdings versucht, zur Erklärung solcher Differenzen Energiewerte heranzuziehen, die der Vereinigung der Atome zu Molekülen und der Trennung der letzteren entsprechen, und ferner Dissociations- und Konzentrations-Unterschiede[10]).

Wenn nun auch im besonderen die letzteren beiden Erscheinungen gewiss zu berücksichtigen sind, so dürften durch sie allein doch nicht die sehr grossen Differenzen zu erklären sein, die zwischen der für chemisch gleichwertige Quantitäten berechneten chemischen Wärme und der elektromotorischen Kraft in mehreren galvanischen Elementen thatsächlich bestehen; vielmehr ist dazu ein anderer Weg einzuschlagen.

Ich stellte mir daher die Frage, ob die verschiedene chemische Valenz der Atome, auch für deren elektrisches Verhalten gegeneinander massgebend ist oder nicht, d. h., ob Verschiedenheit der chemischen Valenz auch Verschiedenheit der elektrischen Valenz bedingt, oder ob etwa alle Atome elektrisch gleichwertig sind, und so in elektrische Wechselwirkung zu einander treten, wie sie zwischen chemisch gleichwertigen Stoffen in chemischer Beziehung besteht. Das Gewichtsverhältnis zwischen den beiden Ionen kann hierüber nicht Auskunft geben, da es sich hier um die Vorgänge in den elektromotorisch wirksamen Grenzschichten nicht um die Stromleitung handelt.

Ein Atom Zink, Zn ist z. B. chemisch gleichwertig Ag_2, wenn aber die verschiedenen Atome elektrisch gleichwertig sind, so würden die zwei Atome Ag_2 elektrisch entweder Zn_2 oder $\frac{1}{2}$ Zn gleichwertig sein, je nachdem die elektrische Valenz mit der Anzahl der Atome zu- oder abnimmt. Nehmen wir für Silber das erstere an, so wird die elektrische Valenz des Silbers das Doppelte von dessen chemischer sein. Und wenn wir ferner der Einfachheit wegen vorläufig annehmen, dass in den elektrochemischen Vorgängen chemische Energie sich vollständig in elektrische umsetzt, so wird die chemische Energie, die darin bei der Umsetzung einer Silberverbindung erhalten oder verbraucht wird, nur der halben elektrischen Valenz der dabei wirksamen Quantität Silber entsprechen, und um die ihrer ganzen elektrischen Valenz entsprechende elektrische Energie zu erhalten, ist die chemische Energie zu verdoppeln.

In einem Zink-Silber-Elemente sind somit nach der vorausgesetzten Hypothese die elektromotorischen Kräfte am negativen und am positiven Pole proportional den daselbst erhaltenen oder verbrauchten Quantitäten chemischer Wärme, die für chemisch äquivalente Mengen gelten, und proportional der Anzahl der chemisch wirkenden Atome des negativen und des positiven Metalles. Da aber die Valenz dieser Anzahl der

[6]) Wied. Ann. 15, S. 82, 1878; 16, 561 ff. 1882.

[7]) Philos. Magaz. XIX, 5, 1 ff., 1885.

[8]) Philos. Magaz. XXVII. 5, 209 ff. 1889.

[9]) Atti di Torino XXV, 509, 1890.

[10]) Wiedemann, Elektrizität, II, S. 892 f. und Exner, Elektrochem. Untersuchungen, Monatshefte für Chemie, II, 276 ff., 1891.

Atome umgekehrt proportional ist, so können wir auch sagen, die betreffenden elektromotorischen Kräfte sind der chemischen Wärme für äquivalente Mengen proportional und der chemischen Valenz umgekehrt proportional.

Diese Bestimmung lässt sich nun leicht verallgemeinern. Es bezeichnen E und E' die elektromotorischen Kräfte an dem negativen bezw. positiven Pole der galvanischen Kombination und W und W' die daselbst gewonnene oder verbrauchte chemische Wärme, bezogen auf chemisch äquivalente Mengen. Ferner werde wiederum statt der Anzahl der Atome deren Valenz eingeführt. Die letztere ist allerdings für mehrere Elemente noch nicht allgemein sicher festgestellt; in dem bedingteren Sinne, in welchem sie hier gewonnen werden soll, ist sie jedoch in jedem Falle eine ganz bestimmte Grösse. Denn die Valenz soll hier durch denjenigen chemischen Vorgang bestimmt werden, der in der betrachteten galvanischen Kombination stattfindet. Wenn sich also z. B. $FeSO_4$ bildet, so soll Eisen als zweiwertig angenommen werden. Diese Valenz der beiden die Pole bildenden Metalle werde mit m und n bezeichnet, wobei zunächst unentschieden bleibe, welchem Pole m und welchem n zukommt; damit die allgemeine Formel ihre Geltung behält, sowohl wenn die elektrische Valenz mit der Anzahl der Atome zunimmt, wie auch wenn sie mit ihr abnimmt. Alsdann ist nach der vorausgesetzten Hypothese

$$E : E' = mW : nW'. \qquad (1)$$

Sind die Metalle an beiden Polen chemisch gleichwertig, so ist n = m, und man erhält dann

$$E : E' = W : W'.$$

Wäre ferner in diesem Falle E genau äquivalent oder, bei angemessener Wahl der Einheiten, gleich W, so wäre auch E' gleich W'; d. h. in der galvanischen Kombination wäre freie oder »sekundäre« Wärme garnicht vorhanden. Doch besteht in allen galvanischen Kombinationen eine Differenz zwischen chemischer Wärme und elektromotorischer Kraft; in dem Daniell ist dieselbe bekanntlich am geringsten, aber nicht gleich Null.

Die allgemeine Formel (1) lässt sich schreiben

$$E : E' = W : \frac{n}{m} W'.$$

Wäre nun E genau gleich W, so wäre E' gleich $\frac{n}{m}$ W'; da aber, wie erwähnt, ersteres nicht der Fall ist, so findet unter Voraussetzung der angenommenen Hypothese auch letzteres nicht statt. Nehmen wir aber an, dass die Differenz zwischen E und W nur gering ist, so wird annähernd

$$E - E' = W - \frac{n}{m} W' \qquad (2)$$

Hierbei ist jedoch noch ein Umstand zu beachten. In dieser Formel finden nur die elektrochemischen Vorgänge an den Polen Berücksichtigung; nun werden aber auch in den Berührungsschichten verschiedenartiger Elektrolyte elektromotorische Kräfte auftreten, die ebenfalls von den Valenzverhältnissen abhängen könnten. Wenn also die Formel naturgemäss ist, wird sie am besten für die einfacheren galvanischen Kombinationen passen.

Indem ich diese Formel an den vorhandenen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft prüfte, fand ich dieselbe gut bestätigt, und es liess sich auch feststellen, in welchem Sinne der Quotient der Wertigkeiten $\frac{n}{m}$ zu nehmen ist: unter n ist die grössere, unter m die kleinere chemische Valenz zu verstehen, gleichgültig, welche von beiden dem positiven oder negativen Pole angehört.

Ich gebe nun die Belege für die Formel (2) in drei Tabellen, worin alle Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte von Herrn Braun zusammengestellt sind, deren thermochemische Berechnung nicht allzu zweifelhaft erschien. In einer Anmerkung zu Tab. I sind auch noch zwei Kombinationen mit Quecksilber angeführt, deren elektromotorische Kraft von Herrn Herroun durch Beobachtung und thermochemische Rechnung bestimmt ist. Die drei anderen von demselben Autor untersuchten Kombinationen sowie die Bestimmungen der anderen oben genannten Autoren konnten hier unerwähnt bleiben, da sie für den vorliegenden Zweck keine wesentliche Ergänzung der Bestimmungen von Braun bilden.

Die erste Tabelle enthält Kombinationen, wobei gleich- und zwar zweiwertige Metalle die Pole bilden, was durch die Ueberschrift $M^{(II)} - M^{(II)}$ bezeichnet werden soll.

Die zweite Tabelle $M^{(II)} - M^{(I)}$ enthält die Kombinationen, worin ein zweiwertiges Metall den negativen und ein einwertiges den positiven Pol bildet.

In den Kombinationen der dritten Tabelle $M^{(II)} - M^{(III)}$ ist das Metall des

negativen Pols zweiwertig und dasjenige des positiven dreiwertig.

Um dem Leser eine bequeme Prüfung der angegebenen Zahlen zu ermöglichen, folgen dann in Tabelle IV die thermochemischen Daten, die bei der Bestimmung der Wärmeäquivalente der elektromotorischen Kräfte unmittelbar verwendet oder doch zu deren Erörterung von Nutzen sind. Dieselben sind in halben Kilogramm-Calorien ausgedrückt; die elektromotorische Kraft 1 D ist gleich 100 gesetzt.

Die Lösungen bestanden aus 1 Aeq. (H = 1) Salz auf 1 Ltr. Lösung. Die $\left(\frac{1}{10}\right)$ Lösungen waren zehnfach verdünnt.

Allgemein ist in Bezug auf die thermochemische Berechnung der elektromotorischen Kräfte zu bemerken, dass deren Genauigkeit oft sehr beeinträchtigt werden muss, indem der Einfluss der Verdünnungswärme auf die elektromotorische Kraft zu wenig bekannt ist. Trägt sie auch zu der letzteren bei oder nicht? das ist eine Frage, die sich noch nicht beantworten lässt.

I. $M^{(II)} - M^{(II)}$.

	I	II		III	IV
	Galvanische Kombination	Elektromotorische Kraft		W—W'	Differenz: III—II
		Elektrometer	Galvanometer		
1	Zn $ZnSO_4$ $CdSO_4$ Cd	—	30,7	33,0	2,3
	Zn und Cd amalg.	—	32,8	—	—
2	$Zn(NO_3)_2$ $Cd(NO_3)_2$ Cd	—	24,0	33,2	9,2
3	Zn Zn Ac Cd Ac Cd		30,5	30	—0,5
4	Zn $ZnCl_2$ $CdCl_2$ Cd	—	26,0	33,4	7,4
	Zn und Cd amalg.	—	30,1	—	—
5	Zn $ZnBr_2$ $CdBr_2$ Cd	—	23,2	33,2	10,0
6	Zn ZnI_2 CdI_2 Cd		23,8	33,2	9,4
7	Zn Zn Ac Pb Ac Pb	49,1	49,1	70	20,9
	Zn Ac $\left(\frac{1}{10}\right)$ Pb Ac $\left(\frac{1}{10}\right)$	52,0	—	—	—
8	Zn $ZnSO_4$ $FeSO_4$ Fe	36,5	38—41,8	26	—13,9
	$ZnSO_4$ H_2SO_4 $FeSO_4$	—	40,5	—	—
9	Zn $ZnSO_4$ $CuSO_4$ Cu	—	98,9	100	1,1
	Zn amalg.	—	—	100	0,0
10	Zn $Zn(NO_3)_2$ $Cu(NO_3)_2$ Cu	—	89,8	100	10,2
	$\frac{1}{10}$ Lösungen	86,4	—	—	—
11	Zn Zn Ac Cu Ac Cu	—	97,2	100,8	3,6
	Zn amalg.	—	99,2	—	—
12	Zn $ZnCl_2$ $CuCl_2$ Cu	—	96,6	100,6	4,0
	Zn amalg.	—	98,7	—	—
13	Zn $ZnBr_2$ $CuBr_2$ Cu	—	103,0—108,1	100,4	—5,1
14	Zn $ZnCl_2$ HCl $PtCl_4$ Pt	150,3	130,6	141,4	10,8
15	Zn $ZnSO_4$ H_2SO_4 $PtCl_4$ Pt	—	131,7	147,8	16,1
16	Cd Cd Ac Pb Ac Pb	21,7	22,2	40,4	18,2

I. $M^{(II)} — M^{(II)}$.

	I	II		III	IV
	Galvanische Kombination	Elektromotorische Kraft		$W — W'$	Differenz: III II
		Elektrometer	Galvanometer		
[17	Cd | $CdSO_4$ | $FeSO_4$ | Fe	9,3	6,1—13 5	−7	−16,8]
	$CdSO_4 \left(\frac{1}{10}\right) FeSO_4 \left(\frac{1}{10}\right)$	12,3	—	—	—
18	Cd | $CdSO_4$ | $CuSO_4$ | Cu	67,4	68,5	67,0	−1,5
19	Cd | $Cd(NO_3)_2$ | $Cu(NO_3)_2$ | Cu	—	65,8	67,2	1,4
20	Cd | Cd Ac | Cu Ac | Cu	—	67,4—68,2	71,4 [11]	3,6
21	Cd | $CdCl_2$ | $CuCl_2$ | Cu	—	69,5	67,2	−2,3
22	Cd | $CdCl_2$ | HCl | $PtCl_4$ | Pt	127,5	105,4—112,4	108	−0,9
23	Cd | $CdSO_4$ | H_2SO_4 | $PtCl_4$ | Pt	—	111,3	114,8	3,5
24	Pb | Pb Ac | Cu Ac | Cu	44,7	45,6	31 0	−14,6
25	Pb | Pb Ac | HNO_3 | $PtCl_4$ | Pt	—	92 0—93,7	71,8 [12]	21,1
26	Fe | $FeSO_4$ | H_2SO_4 | $CuSO_4$ | Cu	—	58,6	74,4	15,8
27	Fe | $FeSO_4$ | H_2SO_4 | $PtCl_4$ | Pt	—	98,0	122,2	24,2
28	Cu | $CuSO_4$ | $PtCl_4$ | Pt [13]	—	40,3	40,8	0,5

II. $M^{(II)} — M^{(I)}$.

	I	II		III	IV	V	VI
	Galvanische Kombination	Elektromotorische Kraft		$W — W'$	$W - \frac{n}{m} W'$ $\left(\frac{n}{m} = \frac{2}{1}\right)$	Differenz III—II	Differenz IV—II
		Elektrometer	Galvanometer				
1	Zn | $ZnSO_4$ | H_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Ag	135,7	135,3	171,2	130,4	35,9	−4,9
2	Zn | $ZnSO_4$ | H_2SO_4 | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag	137,9	137,9	178,4	144,8	40,5	6,9
3	Zn | $Zn(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag	—	130—133	171,6	138,0	40,1	6,5
4	Cd | $CdSO_4$ | H_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Ag	103,4	103,6	138,2	97,4	34 6	−6,2
5	Cd | $CdSO_4$ | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag	108,6	108,6	138,4	111,8	29,8	3,2
6	Cd | $Cd(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag	102,7	105,2	138,4	104,8	33,2	−0,4
7	Pb | $Pb(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag	—	85,6	102,4	68,8	16,8	16,8
	Cu | $CuSO_4$ | H_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Ag	36,4	36,1	71,2	30,4	35,1	−5,7
	Cu | $CuSO_4$ | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag	41,9	38,5—41,1	71,2	37,6	31,4	−2,2
	Cu | $Cu(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag	—	39,5	71,2	37,6	31,7	−1,9

[11] Cd Ac ist gleich $Cd(NO_3)_2$ gesetzt.

[12] Berechnet: $Pb(NO_3)_2 — (H_2O) + 2\,(H, Cl, aq) — \frac{1}{2}\,PtCl_4$.

[13] Nach Herroun a. a. O. ist die elektromot. Kraft

in Volts für:	beobachtet	thermochem. berech.
Zn—Hg—Nitrat-Zellen	1,5	1,673
Zn—Hg—Chlorid-Zellen	0,988—1,123	1,028

Die Differenzen sind also auch hier der Theorie entsprechend sehr gering.

III. $M^{(II)} - M^{(III)}$.

	I	II		III	IV	V	VI
	Galvanische Kombination	Elektromotorische Kraft		W—W'	W $\frac{n}{m}$W' $(\frac{n}{m} = \frac{3}{2})$	Differenz III—II	Differenz IV—II
		Elektrometer	Galvanometer				
1	Zn $ZnSO_4 \left(\frac{1}{10}\right)$ $AuCl_3$ Au	148,4—157,1	—	183,6[14])	162,4	30,8	9,6
2	Zn $ZnCl_2$ HCl $AuCl_3$ Au[15])	173,4	166,1	183,6	162,4	17,5	—3,7
3	Cd $CdSO_4$ $AuCl_3$ Au[16])	132,3	-	150,2	129,0	17,9	—3,3
4	Cd $CdCl_2$ HCl $AuCl_3$ Au	143,3	133,5	150,2	129,0	16,7	—4,5

Zink.

(Zn, O)	170,8
(Zn, Cl_2, aq)	226,0
(Zn, O, SO_3 aq)	212,0
(Zn, O, N_2O_5 aq)	205,2
(Zn, O, Ac_2 aq)	202,0
($ZnSO_4$. 7 H_2O aq)	- 8,6

Blei.

(Pb, O)	100,6
(Pb, O, N_2O_5 aq)	136,0
(Pb, O, Ac_2 aq)	131,6
(Pb, O, SO_3 aq)	147,6
(Pb, Cl_2, aq)	152,0
(Pb, Cl_2)	165,6
(Pb, Ac 3 H_2O, aq)	—12,3

Cadmium.

(Cd, Cl_2, aq)	192,6
(Cd, Cl_2, aq)	6,0
(Cd, O, SO_3 aq)	179,0
(Cd, O, N_2O_5 aq)	172,0
(Cd, O, Ac_2 aq)	172,0
(Cd, SO_4 . $\frac{8}{3}$ H_2O. aq)	5,0

Eisen.

(Fe, Cl_2)	164,0
(Fe, Cl_2 aq)	199,8
(Fe, O, SO_3 aq)	186,4

Kupfer.

(Cu_2, Cl_2)	131,6
(Cu_2, Br_2)	100,0
(Cu, O)	74,2
(Cu, Cl_2, aq)	125,4
(Cu, Br_2, aq)	81,6
(Cu, O, SO_3, aq)	112,0
(Cu, O, N_2O_5 aq)	104,8
(Cu, O, Ac_2 aq)	100,6
($CuSO_4$. 5 H_2O, aq)	—5,4

Silber.

(Ag_2, O)	11,8
(Ag_2, O, N_2O_5 aq)	33,6
(Ag_2, O, SO_3 aq)	40,8
(Ag_2, Cl_2)	116,6

Gold.

$\frac{2}{3}$ (Au, Cl_3)	30,4
$\frac{2}{3}$ (Au, Cl_3, HCl aq)	42,4

Platin.

$\frac{1}{2}$ (Pt, Cl_4, HCl aq)	84,6

Verschiedenes.

(H_2, O)	136,8
(SO_3, aq)	78,2
(SH_2O_4, aq)	35,6
(N_2O_5, H_2O)	21,2
($N_2H_2O_6$, 640 aq)	30,4
(H_2, Cl_2)	88,0
(H_2, Cl_2, aq)	157,2
($C_2H_4O_2$, aq)	0,3

Ueber die Tabellen sei im einzelnen folgendes bemerkt:

Tab. I. Meiner Hypothese nach muss bei den in ihr enthaltenen Kombinationen

[14]) Berechnet (Zn, Cl_2, aq) $- \frac{2}{3}$ (Au, Cl_3, HCl aq) Gross.

[15]) Zn Cl_2 war normale Lösung, $\frac{1}{6}$ verdünnt. Für Zn Cl_2 konzentriert, waren die Angaben des Elektrometers und Multiplikators bezw. 158,3, 152,2: das nach meiner Formel berechnete Wärmeäquivalent (162,4) stimmt also auch mit diesen Werten besser überein als das in üblicher Weise bestimmte Wärmeäquivalent.

[16]) Analog wie 1 berechnet.

die elektromotorische Kraft der chemischen Wärme W—W' annähernd äquivalent sein. Wie Col. IV zeigt, ist auch in der That die Differenz zwischen (W—W') und der elektromotorischen Kraft bei vielen Kombinationen sehr gering, und wo sie grösser ist, lässt sich das sehr wohl dadurch erklären, dass die betreffenden Vorgänge keine genauere thermochemische Berechnung gestatten. So wird bei den Kombinationen 4, 5, 6 zu beachten sein, dass sich rein chemische Einwirkungen der Haloidsalze auf die Elektroden kaum vollständig ausschliessen lassen, durch diese aber die elektromotorische Kraft verringert werden wird.

Grössere Differenzen zwischen elektromotorischer Kraft und chemischer Wärme treten auch auf, wenn Pb mit Acetaten zusammenkommt (7, 16, 24). Mit Rücksicht auf das chemische Verhalten des Bleis gegen die Essigsäure wird aber für den thatsächlichen chemischen Vorgang nicht einfach (Pb, O, Ac_2 aq) anzusetzen sein, wie bei der Berechnung angenommen ist, sondern es werden kompliziertere Bleiverbindungen mit anderen thermochemischen Zahlen vorhanden sein.

Eisen giebt sowohl als positiver Pol (17) wie als negativer Pol (26, 27) eine grosse Differenz in Col. IV.

Dasselbe wird sich aber etwas oxydieren, und dadurch wird die elektromotorische Kraft, wenn es positiver Pol ist, vergrössert, und wenn es negativer Pol ist, verringert werden. Damit in Uebereinstimmung ist die beobachtete elektromotorische Kraft in (17) grösser und in (26, 27) kleiner als die berechnete. Ausserdem ist zu beachten, dass die thermochemische Berechnung durch Oxydation der Eisenlösung an der Luft, Bildung basischer Salze u. dergl. sehr ungenau werden muss, selbst wenn diese Vorgänge an sehr geringen Massen stattfanden; da auch die beobachteten Ströme nur sehr schwach und kurz dauernd waren. Auch die sehr grossen Schwankungen in den Angaben des Galvanometers zeigen, dass die Vorgänge in dieser Kombination nicht sicher zu bestimmen sind.

In die Tabelle ist auch Platin aufgenommen, obwohl (Pt, Cl_4, HCl, aq) in Rechnung gezogen und Pt somit als vierwertig betrachtet ist. Es ist doch aber sehr fraglich, wie die Verbindung H_2PtCl_6 bei schwachen, sehr kurze Zeit dauernden Strömen, wie die hier verwendeten, sich verhalt. Es könnte sich dabei z. B. Wasserstoff abscheiden und etwas Chlorür bilden. Die angeführte thermochemische Zahl ist daher nur in Ermangelung einer sicheren Grundlage für die Rechnung gewählt, und auf die letztere nicht viel Gewicht zu legen.

Nicht aufgenommen sind in die Rechnung die Kombinationen mit Magnesium, da bei der grossen Neigung desselben sich zu oxydieren, die rein chemischen und elektrochemischen Vorgänge nicht zu sondern sind. Das Magnesium ist aber negativer Pol; durch dessen rein chemische Oxydation wird daher die elektromotorische Kraft herabgesetzt werden.

Allerdings wurde das Magnesium frisch eingetaucht benutzt, aber dadurch kann doch die Oxydation nicht ausgeschlossen werden. Und wenn die Oxydschicht auch noch so dünn war, so ist doch zu berücksichtigen, dass auch der elektrochemische Vorgang in sehr kleinen Mengen stattfand. Dementsprechend betrug bei der Kombination Mg | $MgCl_2$ | $ZnCl_2$ Zn die beobachtete elektromotorische Kraft nur 54—57 und die berechnete 148. Die Differenz zwischen beiden ist also etwa 92. Bei den anderen beiden verwendeten Kombinationen mit Magnesium: Mg-Cd-Chlorid und Mg-Cu-Chlorid sind die betreffenden Differenzen 100 und 95. Diese annähernde Gleichheit der Differenzen bei allen drei Kombinationen lässt darauf schliessen, dass bei der thermochemischen Berechnung eine unbekannte Grösse nicht berücksichtigt ist.

Tab. II und Tab. III. Die Thatsachen sind in guter Uebereinstimmung mit der Formel (2). Eine grössere Differenz zwischen chemischer Wärme ist nur wiederum bei einer Kombination mit Blei (II, 7) vorhanden.

Hiernach halte ich den folgenden in der Formel (1) enthaltenen Satz für thatsächlich bestätigt: ***In jedem galvanischen Elemente sind annähernd die elektromotorischen Kräfte der beiden Pole proportional der an ihnen sich umsetzenden, für chemisch gleichwertige Massen berechneten Energie und proportional oder umgekehrt proportional der chemischen Valenz der Pole, je nachdem die Valenz des positiven Poles grösser ist als die des negativen oder umgekehrt.***

Oder: Bildet das Metall von niedrigerer chemischer Valenz den positiven Pol, so ist die electromotorische Kraft der beiden einzelnen Pole proportional der chemischen, für äquivalente Quantitäten berechneten chemischen Wärme, und der Anzahl der sich chemisch umsetzenden Atome; bildet dagegen das Metall von niedrigerer Valenz

den negativen Pol, so ist diese electromotorische Kraft proportional der chemischen Wärme und umgekehrt proportinal der Anzahl der sich chemisch ansetzenden Atome.

Nach der Formel (2) ist dieser Satz in folgender Weise auszusprechen: ***In jedem galvanischen Elemente ist annähernd die elektromotorische Kraft äquivalent der Differenz aus der chemischen Wärme des negativen Poles, minus der chemischen Wärme des positiven Poles, die mit dem Quotienten der grösseren durch die kleinere chemische Valenz der Pole multipliziert ist.***

Das Arbeitsäquivalent der elektrischen Energie des positiven Poles ist also, unter Voraussetzung der früheren Bezeichnungen, allgemein nicht gleich W, sondern gleich $\frac{n}{m}W'$. Da aber $\frac{n}{m} \geqq 1$ ist, so muss die Energie $W'\left(\frac{n}{m} - 1\right)$ der am Pole als solche vorhandenen Wärme entnommen werden. Dieser Verbrauch wird durch die am negativen Pole entwickelte Wärme ersetzt; ist letztere geringer, so würde die genannte Energie des Elementes negativ. Dafür findet sich unter den von Herrn Braun untersuchten Kombinationen ausser No. 17, Tab. I das folgende allerdings auch nicht zuverlässige Beispiel:

	Elektromotorische Kraft beobachtet	Elektromotorische Kraft berechnet
$Ag \mid AgNO_3\ HNO_3 . PtC_4\ Pt$	7.3—14	—30,6.

Diese Kombination ist, wie man sieht, sehr kompliziert und nicht sicher thermochemisch zu berechnen. Auch die Werte ihrer beobachteten elektromotorischen Kraft sind um fast 100% von einander verschieden.

Sehen wir uns nun die Tabellen I—III nochmals in Bezug auf die von mir oben als »freie« bezeichnete Wärme durch, so zeigt sich folgendes: In Tab. I ist bei einer Anzahl von Kombinationen (8, 13, 17, 22, 24) die Differenz: chemische Wärme minus elektromotorischer Kraft negativ. Diese Kombinationen gehören jedoch zu denjenigen, deren Berechnung aus den oben angegebenen Gründen weniger zuverlässig ist. In den Tabellen II und III ist die genannte Differenz (Col. V) stets positiv; geringe negative Differenzen treten durch die Anwendung meiner Formel auf, dieselben können aber wohl innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Negativ ist die Differenz auch bei der Kombination $Pb \mid PbAc \mid HNO_3 \mid PtCl_4 \mid Pt$, für die Herr Braun die elektromotorische Kraft gleich 92,0—93,7 und die chemische Wärme gleich 71,8 bestimmt; aber auch hier sind die Vorgänge wahrscheinlich sehr kompliziert und nicht sicher zu bestimmen.

Nach allem überwiegt jedenfalls die Anzahl der Kombinationen, worin sich die chemische Energie nicht vollständig in elektromotorische Kraft umsetzt.

Wie die freie Wärme mit dem Prinzip der Energieerhaltung zusammenhängt und wie ihr Auftreten aus der Natur der elektrochemischen Vorgänge nach meiner Meinung zu erklären ist, beabsichtige ich an anderer Stelle darzulegen.

RÜCKBLICK AUF DIE ENTWICKELUNG DER PRIMÄREN GALVANISCHEN BATTERIEN WÄHREND DER LETZTEN 25 JAHRE.

Alle Zweige der Elektrotechnik haben in den letzten 25 Jahren Entwickelungen von bedeutender, in den meisten Fällen sogar von ausserordentlicher Wichtigkeit durchgemacht, aber die Primärbatterien stehen jetzt fast noch auf derselben Entwickelungsstufe wie vor 25 Jahren. Während der ersten 10 Jahre wurden diese Batterien fast ausschliesslich für Telegraphen und später für Telephone benutzt, und erst seitdem sich das elektrische Licht überall Bahn brach, machte sich auch bei dem galvanischen Elemente eine wirkliche Entwickelung bemerkbar. Aber diese periodischen Entwickelungen erstrebten nicht eine ökonomische Erzeugung von elektrischer Energie, sondern in neun Fällen von zehn brachten sie gar keine Vorteile und waren unglücklicher Weise nur geeignet, dem Publikum das Geld aus der Tasche zu ziehen und gewissenlosen Aktiengesellschaftsgründern in den Rachen zu werfen.

Die erste konstante Batterie war die von Daniell, die im Jahre 1836 erfunden wurde, und wenn wir einen konstanten Strom haben wollen, benutzen wir sogar heute noch ein Daniell-Element oder eines seiner vielen Modifikationen,

von denen einige gut, andere schlecht und die übrigen weder das eine noch das andere sind.

Lokalaktionen sind nun immer eine Ursache zu Störungen in den Primärbatterien gewesen. Eine chemische Aktion tritt auch bei unterbrochenem Strome auf, d. h. wenn der Stromkreis nicht geschlossen ist; die dabei auftretende Aufzehrung von Material nennt man Lokalaktion. Da das in den Handel kommende Zink fremde Stoffe, wie Eisen, Kohlenstoff etc. enthält, so spielt die Auflösung des Zinks in Säuren immer eine beträchtliche Rolle. Die Verunreinigungen bilden mit dem Zink Lokalströme, kleine galvanische Elemente, und das Zink wird aufgezehrt.

Amalgamation soll dieses Aufzehren verhindern, und wenn auch dieser Zweck nicht vollständig erreicht wird, so vermindert sie es doch in einigen Fällen bis zu einem sehr kleinen Bruchteil der totalen Aufzehrung des oxydierbaren metallischen Zinks. Es giebt jedoch andere Arten von Lokalaktionen, gegen welche eine Amalgamation nichts nützt. So z. B. bei dem alten Daniell-Element. Das Kupfer schlägt sich bisweilen auf der porösen Thonzelle nieder, anstatt auf der Kupferplatte. Diese Abscheidung füllt mitunter die Poren aus und verursacht in der Zelle Risse. Dann kommt, wenn der Stromkreis geöffnet ist, das Kupfersalz infolge der Diffusion durch die poröse Zelle in Berührung mit dem Zink. Das Kupfer scheidet sich in fein verteiltem Zustande aus und wird gewöhnlich oxydiert und auf dem Zink als CuO niedergeschlagen, indem gleichzeitig Wasserstoff frei wird. Dieser Vorgang ist eigentlich auch weiter nichts als eine Lokalaktion.

Vom Jahre 1872 an schienen während eines Zeitraums von nahezu zehn Jahren viele redliche Bemühungen gemacht worden zu sein, um die Fehler, welche den damals bestehenden Primärbatterien anhafteten, zu beseitigen, oder wenigstens auf ein Minimum zu reduzieren, und es erscheint uns daher gerechtfertigt, kurz auf die wichtigsten derselben einzugehen.

Vor 1872 waren (wir entnehmen diese Thatsache ebenso wie diese ganzen Ausführungen einem grösseren Aufsatze in »Electrical World«) noch die wohlbekannten Elemente von Bunsen, Grove, Smee, Daniell, die anfängliche Formen des Leclanché und des doppelchromsauren Elementes in Gebrauch und Sturgeon hatte die Welt dadurch beglückt, dass er die Vorteile entdeckte, die das amalgamierte Zink bot.

Es wird vielleicht nicht uninteressant sein, wenn wir an dieser Stelle mitteilen, dass das Leclanché-Element, welches sich zu vielen Zwecken ausserordentlich bewährt hat und sogar heutzutage noch mehr gebraucht wird als jedes andere Element, von G. L. Leclanché im Jahre 1866 patentiert wurde. Die Form, die jetzt meistens von der Marine, vom Militär und von der Post verwendet wird, wurde zuerst von der Silvertown Company im Jahre 1877 hergestellt. Diese Anordnung gestattet eine freiere Zirkulation und bietet ihrer Form wegen eine grössere Oberfläche für die Depolarisation.

Im Jahre 1877 trat John Fullers doppelchromsaure Quecksilberbatterie auf.

Sivewright, welcher in einer Schrift »Ueber Batterien und ihre Anwendung in der Telegraphie«, die er zu Anfang des Jahres 1875 vor dem Verein der Telegraphen-Ingenieure verlas, auch der alten Batterie mit doppeltchromsaurem Kali erwähnt, sagt: »Für die Amalgamation der Zinke, einen Punkt von ausserordentlicher Wichtigkeit, ist sowohl bei dieser wie bei der Grove-Batterie beständig gesorgt worden. Fuller (welcher ohne Zweifel an dem verstorbenen C. V. Walkes, F. R. S., eine Lehre nahm) erkannte den Punkt als von ausserordentlicher Wichtigkeit; er steckte das Zink in eine poröse Röhre, welche ungefähr eine Unze Quecksilber enthielt, und füllte sie dann mit Wasser voll. So hielt er das Zink so lange es anhielt, fortwährend amalgamiert. Nichts konnte einfacher sein als dieser Kunstgriff, welcher gewiss als eine Erfindung bezeichnet werden könnte, und Fuller erntete lange vorher in vollem Masse und das mit Recht den Lohn, den er so reichlich verdiente. Diese Batterie ist, wie es scheint, noch in sehr ausgedehntem Masse in der englischen Posttelegraphie in Gebrauch.

Bezüglich der doppelchromsauren Batterien, die von der Exchange Telegraph-Gesellschaft benutzt werden und welche in ihrer Art billig und zufriedenstellend sind, wird die eigenartige Ausführungsform jener Gesellschaft interessieren:

1. Dadurch, dass das doppelchromsaure Kali durch doppelchromsaures Natron ersetzt wird, kann in weit kürzerer Zeit eine stärkere Lösung hergestellt werden, wegen der grösseren Löslichkeit des Natriumsalzes, während gleichzeitig die Abscheidung von Chromalaun vermieden wird.

2. Die Zinkplatten, die mit Quecksilber imprägniert sind, erfordern nur eine leichte Amalgamation an der Aussenseite.

3. Ein Eisendraht, welcher das obere Ende des Zinks mit dem unteren verbindet, soll Stromunterbrechungen, die etwa durch Zerreissen des Zinks infolge unregelmässiger Aufzehrung desselben entstehen könnten, verhindern. Dies hat auch noch den Vorteil, dass durch die Beseitigung der Kupferverbindung auch die Lokalaktion vermieden wird, die dadurch entsteht, dass aus dem Kupfersalz metallisches Kupfer in Nadelform in dem Quecksilber niedergeschlagen wird. Die Lokalaktion verzehrt nicht nur das Zink und zerstört die Lösung, in welche es eintaucht, sondern der Ueberschuss von Wasserstoff veranlasst zuletzt auch eine Schwächung der Chromsäure.

4. Die Benutzung halbglasierten Porzellans mit seinen zahlreichen winzig kleinen Poren, anstelle einiger Zellenarten mit bimssteinartigen Poren, bietet neben einer äusserst geringen Durchflussfähigkeit den Vorteil eines kleinen Widerstandes.

5. Die Kohlenplatte wird bis ungefähr 3 mm unter der Oberfläche der Flüssigkeit mit Wachs überzogen. Man lässt die Kohle solange in dem Wachs, bis sie nahezu abgekühlt ist. Auf diese Weise füllen sich die Poren mit Wachs und ver-

hindern das Aufsteigen der Flüssigkeit und die dadurch bedingte Zerstörung des Kontaktes.

6. Das Element hat in seiner gebräuchlichen Form einen Potentialunterschied von 1,8 bis 1,9 Volt, einen inneren Widerstand von 0,5 Ohm und liefert während des Betriebes 25 Ampèrestunden unter einem Kostenbetrag von 2 d für die Säure.

Alle diese Verbesserungen in den Einzelheiten sind von F. Higgins, dem Ingenieur der Gesellschaft, angegeben wordeo; sie sind das Ergebnis langer und geduldiger Untersuchungen.

Zu Anfang des Jahres 1878 tritt das Silberchlorid-Element von Warren de la Rue auf und am 1. März desselben Jahres erscheint eine Abhandlung von H. F. Morley über »Groves Gasbatterie«, über die Dr. Lodge in seinem Namen vor der Physikalischen Gesellschaft einen Vortrag hielt. Die Gasbatterie scheint ein viel versprechendes Feld für weitere Untersuchungen eröffnet zu haben, es schien ihr jedoch niemand besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Am 1. April wetteiferten die von der Society of Telegraph Engineers veröffentlichten Verbesserungen mit der oben erwähnten Silberchloridzelle und mit Dr. Byrnes pneumatischer Batterie. Diese war eine Abänderung der doppelchromsauren Batterie, insofern als mit einem Blasebalg, der mit einem im Innern der Zelle befindlichen durchbrochenen Rohre verbunden war, Luft in den Elektrolyten geleitet wurde, wodurch eine beträchtliche Vergrosserung der Stromstärke erzielt wurde. Von diesem Element hat man viel Erwartungen gehegt, es hat jedoch nur ein kurzes Dasein gefristet und bald nach seinem Auftreten nichts mehr von sich hören lassen. Eine tragbare Form dieser Byrne-Batterie ist von H. R. Kempe konstruiert worden.

Kurze Zeit darauf erscheint Alfred Niaudets Calciumchloridbatterie ein sehr billiges und leistungsfähiges Element, welches zu verschiedenen Zwecken mit Vorteil benutzt werden konnte; etwas später Howells Batterie, eine Art Salmiak-Braunstein-Element mit Zink- und Kohlenelektroden. Diese Batterie schien den erschopfenden Uotersuchungen C. F. Hockin's zufolge jeder aoderen bekannten Batterie zu Telegraphenzwecken überlegen zu sein; aber so viel uns bekannt ist, hat sie sich nicht Geltung verschafft. Das Jahr 1879 scheint für die Erfinder der Primärbatterieen ein Jahr der Ruhe und Erholung gewesen zu sein.

Im Januar 1880 kam das Unwesen mit den Nebenprodukten in Gang. Ein gewisser Slater stellte in Cheapside eine Nickel-Kohlenbatterie aus, und es wurde behauptet, dass bei einer Ausgabe von 4 Ł 10 s an Chemikalien und Metall, das Nickelsulfat nach Abzug der Kosten für die Anlage, die Energie und den Verbrauch etc. einen Ertrag von 17 Ł 10 s einbrachten. Wenn das richtig war, so war ohne Zweifel Slater's Erfindung eine sehr bedeutende. Aber wo ist sie jetzt?

In demselben Jahre erschien Andersons Batterie, eine Anordnung von Zink und Kohle in einer Mischung von Salzsäure und doppelchromsaurem Kali, der noch eine kleine Menge»patent compound salts« hinzugefügt wurden und von Emil Reynier eine starke konstante Batterie ohne Säure. Bei dieser tauchte das Zink in eine Losung von kaustischer Soda und das negative Kupfer wurde durch eine Kupfersulfatlosung, die von der alkalischen durch eine poröse Zelle geschieden war, depolarisiert. Reynier vermindert den Widerstand der Losungen dadurch, dass er besondere Salze hinzufügte. Diese Batterie behauptete sich gegen die bis dahin bekannteo starken Typen vortrefflich und konnte regeneriert werden dadurch, dass man einen elektrischen Strom durch die erschöpften Flüssigkeiten schickte. Eine zeitlang wurden die zur Verminderung des Widerstandes hinzugefügten Salze geheim gehalten; aber später kam es heraus, dass der Erfinder dazu 20 Teile Kaliumchlorid, 20 Teile Natriumchlorid und 20 Teile gewöhnliches unreines Kochsalz mischte, was naturlich auf dasselbe hinauskommt, als wenn man nur Natriumchlorid dazu verwendete. Jedoch wir wollen uns über die sonderbare Chemie des Herrn Reynier nicht weiter aufhalten. Hiermit scheinen die im Jahre 1880 erfundenen galvanischen Batterien, soweit sie überhaupt erwähnenswert sind, erschöpft zu sein. Im Jahre 1881 trat Maiches Batterie auf, aber sie war nicht von besonders grossem Wert und eignete sich nur zu elektrischen Klingeln etc., obgleich sie ganz hübsch erdacht ist.

Von einem grossen Fortschritt in den Primärbatterien war aber einige Jahre hindurch nichts zu merken, denn im Jahre 1882 werden nur zwei oder drei Verbesserungen zur Erzeugung von Elektrizität durch chemische Aktion angegeben; nichtsdestoweniger traten von aussen Anzeichen auf, welche die Bestrebungen auf einen neuen Weg lenkten. Da ist zunachst die Zelle von A. R. Bennett zu erwahnen, welche zu einem Gesamtpreise von 6 d. pro Zelle hergestellt werden konnte. Mit einigen solchen Elementen konnte, wie man erzählte, ein Mann seine Bibliothek beleuchten und die Nähmaschine seiner Frau treiben und mit den Nebenprodukten konnte er sein Haus oder wenigstens einen Teil desselben anstreichen lassen.

In demselben Jahre erschien ein Prospekt der »Self Geoerating Electric Light and Power Company, Limited«, in welcher ein gewisser Herr Simons die kühne Behauptung aufstellte, dass er imstande sei, mit wenigen Bunsenelementen infolge der wunderbaren Einwirkung eines geheimen Pulvers, ganze Häuser mit sehr geringen Kosten zu beleuchten, und zwar so, dass das Zink durchaus nicht angegriffen werde. Bei der ganzen Sache kam es aber über den Prospekt nicht hinaus.

Wir kommen jetzt weiter zu Trouvés doppelchromsaurer Kalibatterie, mit Versuchsergebnissen von Prof. Hospitalier, die dieser an zwei Ketten mit je sechs Elementen machte. Die Zahlen, die er dabei erhielt, gestatteten die Kosten der verfügbaren elektrischen Energie leicht zu berechnen. In demselben Jahre machte auch die neue Kupferoxydbatterie von Lalande und Chaperon, welche später Edison in Angriff

nahm und seit der Zeit unter dem Namen Edison-Lalande-Element bekannt ist, Aufsehen. Auf dieses Element richtete sich gleich nach seinem Auftreten die allgemeine Aufmerksamkeit, aber die elektromotorische Kraft dieser Zusammenstellung ist zu klein (etwas über ⅓ Volt), und auch Edison konnte nichts daran ändern, obwohl er es in anderer Hinsicht verbessert hatte. Dies ist auch ein umkehrbares oder regenerierbares Element.

Im Jahre 1889 wurde die Primärbatterie von Ross eingeführt, über welche Fred Ormiston einen so misslungenen Bericht verfasste. Der Verbrauch von Zink pro Pferdekraftstunde belief sich seiner Meinung nach auf nur 11 oder 12 cs; dieses Resultat ist undenkbar, und der Fehler liegt, wenn den Verfasser nicht etwa sein Gedächtnis im Stich gelassen, darin, dass er die Spannung an dem unterbrochenen Strom gemessen hat, anstatt sie während des Arbeitens des Stromes zu messen, wenn die Batterie einen Strom von 12½ Ampère 13 Stunden lang liefert.

In demselben Jahre trat Jablochkoffs neue Batterie auf. Es war dies eine Zusammenstellung von Natrium und Kohle, und ihre Wirkungsweise gründete sich auf die Affinität des Natriums zum Sauerstoff. Eine solche Batterie funktioniert so lange, als die Luft feucht ist; aber obgleich ihre elektromotorische Kraft hoch war, so war auch ihr innerer Widerstand gross, und die Batterie war für alle praktischen Bedürfnisse nicht von Belang.

Im Mai 1895 erschien in der Electrical Review folgender Artikel: Jablochkoffs neue Batterie.

»Ein sehr schmeichelhafter Bericht über diese Batterie — »Autoakkumulator« nennt sie der Erfinder, — erschien kürzlich in einer englischen Zeitschrift von ausgezeichnetem Ruf, und wir fürchten, dass in einigen Köpfen bedeutende Missverständnisse, um nicht zu sagen an falscher Stelle entgegengebrachtes Vertrauen auf die neuen Ideen daraus entstehen konnten. So weit wir urteilen konnen, halten wir diese Dreielectrodenbatterie für ein ebenso wertvolles Produkt, wie den von demselben Erfinder herrührenden Elektromotor, welcher als der schlechteste bekannt ist, der jemals erdacht worden ist. Wir werden uns in der nächsten Nummer Mühe geben, zu zeigen, dass dieser Apparat, welcher eine Pferdekraftstunde an elektrischer Energie für nur einen halfpenny erzeugen soll, keinen Fortschritt in der Entwickelung der Primarbatterien bedeutet, wenn er nicht gar einen Rückschritt darstellt.«

Wir müssen voranschicken, dass diese Batterie eine Verbesserung des Natron-Kohlenelementes sein sollte. Am 20. und 27. Juni wurden die oben angekündigten Versuchsergebnisse veröffentlicht, und das Jablochkoffsche Wunder ging den Weg alles Irdischen.

Im Jahre 1886 erschien in derselben Zeitschrift ein Artikel von Dr. Oliver Zodge, welchen die Verfechter der Primärbatterien zu ihrem Vorteil durchlesen mögen. Er ist betitelt: »Über die Schwächung der Batterien infolge der Vernichtung von mechanischer Arbeit.«

Im Juni übergab Upward seine Chlorbatterie der Oeffentlichkeit. Die energische Wirkung des Chlors in einer Gasbatterie ist schon lange vorher von Grove bemerkt worden, und einige Erfinder hatten versucht, Batterien zu konstruieren, annähernd von denselben Gesichtspunkten ausgehend, wie es Upward that, aber offenbar ohne Erfolg. So viel wir wissen, ist Upwards Batterie, einen oder zwei Fälle ausgenommen, nie zu praktischer Verwendung gelangt, denn die Einwände, die sich gegen ihre Anwendbarkeit erhoben, überwogen wahrscheinlich ihre Leistungsfähigkeit, welche sich erst in der Erzeugung von elektrischer Energie in grossem Massstabe als gewinnbringend zu erweisen schien. Um dieselbe Zeit erregte auch die Magnay-Batterie grössere Aufmerksamkeit, namentlich infolge der warmen Befürwortung Sidney F. Walkers. Leider haftete dieser auch ein Haken an, welcher die auf diese Batterie gesetzten Hoffnungen sehr bald täuschen sollte. Sidney F. Walker wollte, um die elektromotorischen Kräfte verschiedener Batterien zu vergleichen, die Spannung bei unterbrochenem Stromkreis messen. In der That sind, wenn die Spannungen verschiedener Zellen verglichen wurden, die Messungen so ausgeführt worden, aber der so erhaltene Potentialunterschied durfte dann nicht mit der Spannung der Batterie verwechselt werden, welche sie bei geschlossenem Stromkreis, also während ihres Arbeitens, besitzt. Um ein Beispiel herauszugreifen, nehmen wir an, dass eine Batterie bei offenem Stromkreis 50 Volt anzeigt. Setzt man nun die Batterie in Thätigkeit und zwar mit einem äusseren Widerstand, der gleich ihrem inneren ist, so wird die Klemmenspannung auf 25 Volt herabsinken. Dies letztere giebt, mit der Stromstärke multipliziert, die in dem äusseren Stromkreise entwickelte Energie. Unglücklicherweise ist oft die Spannung der Batterie bei unterbrochenem Strom zur Berechnung dieser Energie zugrunde gelegt worden, anstatt die Klemmenspannung während der Thätigkeit der Batterie zu messen. Auf diese Weise hat man den Batterien ganz falsche Leistungen angedichtet, und daher sind auch die häufigen bei der praktischen Benutzung aufgestossenen Unannehmlichkeiten zu erklären.

Die Regent Portable Electric Lamp and Lighting Company übernahm die Ausführung der Magnay-Batterie, mit einem Kapital von 75000 £. Bei diesem Patent stützte man sich unter anderem auch auf eine besondere Art, das Zink zu amalgamieren; nur war leider dieses Verfahren schon Jahre lang vorher bekannt. Nach kurzer Zeit war auch von dem Magnay-Element nichts mehr zu hören.

Im nächsten Jahre trat Newton in die Oeffentlichkeit als Erfinder einer Batterie, die aus einer positiven Zink- und einer negativen Eisenelektrode bestand mit einem kaustischen Alkali als Erregerflüssigkeit und einem Bleioxyd als Depolarisator. Der Vorteil dieser Batterie sollte in den wertvollen Nebenprodukten liegen, aber auch von dieser Batterie war bald nicht mehr die Rede.

Nicht besser erging es D'Humes »Wasser-Batterie«, der »Eclipse« und anderen. Die erstere, eine Zusammenstellung von Eisen und Kohle mit Salpetersäure und Wasser, welche durch eine poröse Zelle von einander getrennt waren, erregte grosses Aufsehen. Es wurde behauptet — mit welchem Recht wollen wir dahingestellt sein lassen — dass ein versteckter Gasmotor und eine Dynamomaschine eine nicht unbedeutende Rolle bei den ans Wunderbare streifenden Leistungen dieser rohen und sinnlosen Erfindung gespielt haben; und es fragt sich nur, wer die Täuschung weiter getrieben, ob D'Hume und sein Anhang oder der Erfinder der »Eclipse«.

Ein wirklicher Fortschritt auf dem Gebiete der Primärbatterien und zwar an dem Bunsenelement ist im Jahre 1888 von Weymersch gemacht worden. Weitgehende Untersuchungen dieser Batterie, die sowohl zu jener Zeit als auch noch später im Jahre 1890 angestellt worden sind, haben ergeben, dass die Erfindung Weymerschs alle bis dahin bekannten Vervollkommnungen um ein Bedeutendes übertrafen. Die Silvertown Company hat ungefähr 10 Jahre lang ein ziemlich kräftiges Element mit geringem Widerstand benutzt, welches dem Weymersch-Element etwas ähnlich war, das die Gesellschaft früher eine Zeitlang herstellte. Die eigentliche Form der Weymersch-Batterie bestand schon früher vor ihrem Auftreten. Weymersch hatte seine Aufgabe vollständig erfasst; er wusste, was andere Erfinder vor ihm schon fertig gebracht hatten, und nahm für seine Batterie nichts anderes als Verbesserung in Anspruch, was nicht seine Untersuchungen ihm eingegeben haben.

Die Handlungsweise D'Humes und des Erfinders der »Eclipse« fand unzählige Nachahmer, ohne jedoch ihren würdigen Vorbildern im entferntesten nahe zu kommen. Von diesen abgesehen, machte sich nun einige Jahre hindurch bei verhältnismässiger Stillstand auf dem Primärbatteriemarkte geltend, bis im Jahre 1893 die Leclanché-Barbier-Zelle, ein ausgezeichnetes Element dieser Art, und etwas später die Walker-Wilkins-Batterie auftrat. Bezüglich der letzteren sind viele irreführende und unwahre Aussagen gemacht worden, und es konnte darin durchaus nichts neues entdeckt werden. Dann folgten die Milver- oder Levetus-Zelle, die »Excelsior«-Zelle und endlich die McDonald-Batterie, welche den Verkehrtheiten der letzten Zeit die Krone aufsetzt. Diese sollte, wie die meisten ihrer Vorgänger eine Umwälzung in der Erzeugung elektrischer Energie herbeiführen. Ganze Häuser sollte sie beleuchten, Motor-Wagen, Boote und was nicht noch alles treiben können; aber keine von diesen Erwartungen hat sich verwirklicht, und das Ergebnis dieser Erfindung bestand, wie schon bei so vielen, andern auch, nur darin, dass das Geld aus den Taschen solcher, welche es oft selbst sehr nötig hatten, dem geldhungrigen Magen von Gesellschaftsgründern und gewissenlosen Spekulanten anheim fiel.

Auf Clarks konstante Zelle und Lord Rayleighs Untersuchungen, auf die konstante Zelle der Handelskammer (Board of Trade), die Batterie von Carhart, Fleming und andere Entwürfe konstanter Daniell-Elemente können wir hier nicht weiter eingehen, ebenso wenig auf Daniells und Thomsons, Tragbatterien, auf Mond- und Langers- und andere Gasbatterien, auf Borchers Pyro-Element und Jacques Kohlengenerator etc.

Ohne Zweifel glauben Erfinder und Fabrikanten, dass die Einführung des Trockenelements der Primärbatterie eine neue Lebensfrist gegeben hat und dass dieses bis jetzt noch von dem grossen Publikum zu wenig gewürdigt wird.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Trockenelementen von Lessing, Obach, Hellesen etc., welche von Zeit zu Zeit auf dem Markte erschienen, sind weniger prinzipielle, sondern sie beziehen sich mehr auf die Einzelheiten in der Konstruktion, und die Sorgfalt der Ausführung, und das erklärt hauptsächlich den grossen Unterschied an Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit der verschiedenen Arten.

Natürlich sind auch zahlreiche geringere Verbesserungen in der Konstruktion der galvanischen Batterien gemacht worden, wie z. B. ein besserer Kontakt zwischen der Kohlenelektrode und der Messingklemme, und Dr. Obach hat einen »dehnbaren alloy contact« zu demselben Zwecke (Siehe Engl. Patent No. 14846, 1896) eingeführt, welcher bei den von der Firma Gebrüder Siemens & Co. verfertigten Trockenzellen in Gebrauch ist und sehr befriedigende Resultate gegeben hat. Ueberhaupt konnte dieser »alloy contact« sehr gut auch bei jeder anderen Batterie zur Verwendung gelangen, welche eine Kohlenelektrode oder ein anderes aus Nichtmetall besitzt, z. B. bei dem gewöhnlichen Leclanché- oder Fuller-Element. Die Trockenbatterien haben jedoch den Nachteil, dass sie schwacher werden, ohne dass man sie auffrischen kann.

Andererseits ist von vielen Seiten behauptet worden, dass seit der Einführung der Sekundärbatterien die Primärbatterie viel von dem praktischen Interesse, das sie früher in Anspruch genommen, verloren hat, und einige von denen, welche sich früher mit Ernst und grossem Eifer ihrer angenommen hatten, haben seither alle Hoffnungen aufgegeben, dass es möglich sei, eine Primärbatterie zu erfinden, welche imstande sei, einen elektrischen Strom von einiger Stärke zu erzeugen. Jedenfalls würde sich derjenige einen berühmten Namen machen, der es fertig brächte, die Primärbatterien zum Laden von Akkumulatorenzellen zu benutzen. Wir wollen daher lieber allen jenen angeführten Vervollkommnungen in den Primärbatterien mit Misstrauen begegnen, denn keine derselben kann, ausgenommen zu einigen wenigen Zwecken, einer Akkumulatorenbatterie das Gleichgewicht halten; gleichzeitig müssen wir aber auch einräumen, dass es noch viele Gebiete giebt für Untersuchung, elektrische Energie durch galvanische oder chemische Mittel zu erzeugen, welche noch lange nicht vollständig ergründet sind. Für eine ökonomische Erzeugung elektrischer Energie ist Zink zu teuer; aber es fragt sich, ob nicht auf andere Weise die Kosten geringer ausfallen würden, und in der That, die

Erzeugung von Elektrizität direkt aus Kohle beschäftigt schon viele Köpfe.

Der Raum, der uns zur Verfügung steht, gestattete uns leider nicht, alle Erfindungen, die zu der Entwickelung der Primärbatterien beigetragen haben, zu erwähnen und zu beschreiben. Unglücklicherweise haben an 75 % aller derjenigen Männer, deren Namen mit der Entwickelung der Primärbatterien eng verknüpft sind, niemals die Hauptbedingungen, welche für galvanische Elemente notwendig sind, studiert, noch schienen sie die Fehler, die ihnen fast allen anhafteten und die doch notgedrungen beseitigt werden mussten zu bemerken. Auch ihre Unkenntnis früher gemachter Untersuchungen und Erfahrungen ist einfach beklagenswert gewesen. In der ersten Zeit war das nicht der Fall; Wollaston, Grove, Bunsen und Daniell waren alles Männer, welche hohe wissenschaftliche Ziele erstrebten, und das beredteste Zeugnis für ihre erfinderische Geschicklichkeit und seltene Kenntnis der galvanischen Elektrizität zeigt sich heute in der Thatsache, dass wir bis jetzt noch nichts besseres zum Vorschein gebracht haben. Vor 59 Jahren liess Jukoli sein Boot auf der Newa durch Primärbatterien treiben, und die McDonald Patent Battery Syndicate kaufte vor kurzem die Dampfyacht »Medusa«, die ungefähr 50 bis 60 Fuss lang ist, in der Absicht, die Brauchbarkeit dieser Batterie zum Antreiben von Fahrzeugen zu zeigen; sie sollte zu diesem Zwecke mit Batterien und Motoren ausgerüstet werden.

Man sollte meinen, dass für einen, der die Absicht hat, eine Primärbatterie zu erfinden, es die allererste Notwendigkeit wäre, sich gründlich in die Archive des Patentamtes zu vertiefen und sich zu vergewissern, ob seine Gedanken schon einmal vor ihm gehegt worden seien; aber danach zu urteilen, dass wieder und immer wieder alte, vergessene oder verlassene Konstruktionen aufkommen, scheint diese Vorsichtsmassregel sehr selten beobachtet worden zu sein, sie ist aber gewiss ganz berechtigt und beachtenswert. Und wieviel Zeit hätte auf diese Weise erspart werden können! Von dem Patentanwalt zu verlangen, dass er selbst jedesmal, bevor ein Patent ihm angemeldet wird, die ganze Untersuchung vornimmt, das hiesse der menschlichen Natur etwas zu viel zumuten. Wenn die Erfinder sich jedoch der Mühe nicht unterziehen wollen, sich in den Patentämtern über alle früheren Pläne und Ausführungen zu unterrichten, so verweisen wir auf Alfred Niaudets »Elektrische Batterien« und auf Prof. Carharts ausgezeichnete Abhandlung über »Primärbatterien« und raten ihnen, sich lieber mit diesen Werken gründlich vertraut zu machen, als sich aufs Geradewohl in Spekulationen einzulassen, die dann hochstwahrscheinlich weiter nichts als Enttäuschungen bringen.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Messvorrichtung zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Stromsammlern. — Robert Hopfelt in Berlin. — D. R. P. 103404.

Fig. 83.

Durch die Anordnung wird bezweckt, den Zeitpunkt des Abfallens der elektromotorischen Kraft einer Akkumulatorenbatterie am Ende der Entladung, sowie den Zeitpunkt des Anwachsens derselben am Ende der Ladung ohne Rücksicht auf die jeweilige Stromstärke derart zu bestimmen, dass immer diejenige Klemmenspannung angezeigt wird, welche erforderlich wäre, um ein und dieselbe bestimmte Stromstärke in die Batterie zu schicken oder aus der Batterie zu nehmen. Dies wird dadurch erreicht, dass von den zwei Spulen *S T* eines Galvanometers die eine *T* in Hintereinanderschaltung mit einer Hilfsbatterie *B* an die Enden eines vom Hauptstrom durchflossenen Vorschaltwiderstandes *W* gelegt ist, während die andere *S* von einem der Klemmenspannung der Batterie proportionalen Strom durchflossen wird.

Hierbei ist dann die Richtung des Stromes in *S* bei Ladung und Entladung stets die gleiche, in *T* wechselt aber der Strom die Richtung derart, dass er am Anfang der Ladung, wenn grössere Ladeströme auftreten, entgegen der Stromrichtung in *S* fliesst, während er bei normalem Zustand der Ladung oder Entladung in gleicher Richtung wie in Spule *S*, jedoch mit je nach der Stärke des Hauptstromes verschiedener Stärke fliesst. Durch die Hülfsbatterie *B* wird erreicht, dass immer diejenige Klemmenspannung angezeigt wird, welche erforderlich wäre, ein und dieselbe Stromstärke in die Batterie zu schicken oder aus derselben zu nehmen.

ALLGEMEINES.

Stopfbuchsenpackung aus galvanischem Metallpapier. (Deutscher Maschinist und Heizer 1899. 6. 106.) Die Vorzüge einer metallischen Stopfbuchsenpackung gegenüber den früher üblichen nicht metallischen sind im Maschinenbau längst anerkannt, und daher sind seit Jahren Metallpackungen hauptsächlich bei grösseren Maschinen in Aufnahme gekommen. Diese Packungen stellen sich indessen meistens im Preise sehr hoch und besitzen mehr oder weniger den Nachteil, dass sie einer ziemlichen Aufmerksamkeit von Seiten des Maschinenpersonals bedürfen.

Seit einiger Zeit hat sich indessen eine von der Galvanischen Metall-Papier-Fabrik Aktien-Gesellschaft in Berlin N. 39 in den Handel gebrachte Packung in den grösseren Maschinenbetrieben erfolgreich Bahn gebrochen, welche aus galvanischem Metallpapier, d. h. einem Papier, auf dem sich ein galvanischer Niederschlag von absolut chemisch reinem Kupfer und Nickel befindet, hergestellt wird.

Infolge ihrer Herstellung aus absolut reinem Metall und ihrer eigenartigen Anordnung ist die Metall-Papierpackung ausserordentlich elastisch, schmiegt sich an den bewegten Maschinenteil an und bewirkt dadurch eine vollkommene Dichtung. Sie greift dabei infolge der Weichheit ihres Materials die Kolben- und Schieberstangen garnicht an, macht dieselben vielmehr spiegelblank and reduziert dadurch Reibung und Kraftverlust auf ein Minimum.

Ueber den Tod durch Gleichstrom geben die Professoren Prevost und Battelli die Resultate einer Reihe von Versuchen an Hunden, Meerschweinchen, Kaninchen und Mäusen in den „Comptes Rendus" bekannt. Der von ihnen angewandte Gleichstrom diente zur allgemeinen Stromverteilung in Genf mit einer Spannung von 550 Volt. In seinen generellen Zügen tritt der Mechanismus des Todes gerade wie bei hochgespanntem Wechselstrom ein; doch fanden sich einige Unterschiede. Beim Hunde erfolgt er durch Lähmung bereits bei verhältnismässig niedriger Spannung (50 bis 70 Volt), wobei die Atmung noch einige Minuten anhält. Die Anwendung der künstlichen Atmung ist in diesem Fall vergeblich. Bei 550 Volt bleibt das Herz mit einem einfachen Ruck — offen oder geschlossen — stehen. Beim Meerschweinchen vollführt sich die Lähmung sicherer erst bei 200 bis 300 Volt, bei höherer oder niedrigerer Spannung war sie schwierig und manchmal unmöglich zu erlangen. Beim Kaninchen und bei der Maus genügte auch die höchste Spannung von 550 Volt nicht zur Erreichung einer dauernden Paralyse. Aber Maus und Meerschweinchen hatten das gemeinsam, dass sie bei „sekundelanger" Berührung mit 550 Volt starben.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Gérard, Eric. Leçons sur L'Electricité. Tome Premier. Sixième Edition. Paris, Gauthier-Villars et Fils, Editeur 1899.

Der erste Band des vorliegenden gross angelegten Werkes behandelt die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, die elektrischen Messmethoden und Masseinheiten, die Theorie und Konstruktion der elektrischen Generatoren und Transformatoren. Die ganze Arbeit baut sich auf breitester mathematischer Grundlage auf, und es ist hiermit ein ganz tiefes Eingehen in die behandelnde Materie ermöglicht. Für unsere engeren Fachgenossen ist das Kapitel 32, welches von den Primärelementen, und das Kapitel 33, welches von den Sekundärelementen handelt. Es sind besonders bei den letzten in erster Linie französische, in Deutschland weniger bekannte Konstruktionen beschrieben, und es ist denselben eine mathematische Abhandlung über das Rendement und die spezifischen Konstanten der Sekundärzellen vorausgeschickt.

Wir können das Werk als ein in jeder Hinsicht gediegenes empfehlen, und auch die Ausstattung ist eine in jeder Beziehung hervorragende und elegante zu nennen.

Wiedemann, Eilhard & Ebert Hermann. Physikalisches Praktikum mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Methoden. Vierte verbesserte und vermehrte Auflage mit 366 eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1899. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn.

Schon bereits bei Besprechung der vorigen Auflage (siehe diese Zeitschrift, Jahrgang IV Seite, 189) haben wir auf die Vorzüge des vorliegenden Werkes hingewiesen. Die rasch aufeinanderfolgenden Auflagen beweisen schon die Brauchbarkeit des Gebotenen und auch die nunmehr vorliegende Auflage hat sich den Fortschritten der Wissenschaft und Technik in jeder Weise hieran angepasst. So wurden vor allem neue Abschnitte in der Optik und Elektrizitätslehre eingefügt und insbesondere ist der letzte Abschnitt gegen die frühere Auflage zum Teil ganz umgeändert worden. Ganz besonders willkommen wird der Abschnitt »Praktisches« sein, welche eine ganze Anzahl von Handgriffen beschreibt, die im Laboratorium täglich nötig sind und deren Kenntnis so mancher Mann mangelt. Nicht minder einem Bedürfnis entsprechend sind die am Schlusse angefügten Anweisungen für Logarithmen-Rechnungen und die Andeutungen über die Funktion.

Wir zweifeln nicht, dass die vorliegende Auflage gleich den früheren sich rasch einführen und nicht nur dem Studierenden, sondern den bereits in der Praxis stehenden Chemikern und Physikern ein wertvolles Hilfsmittel sein wird.

Riedler, A. Die technischen Hochschulen und ihre wissenschaftlichen Bestrebungen. Rede zum Antritt des Rektorates der Königlich-Technischen Hochschule zu Berlin. Gehalten in der Aula am 1. Juli 1899. Berlin 1899. Druck von H. S. Hermann.

Die vorliegende Abhandlung, welche sicherlich eine der aktuellsten Fragen behandelt, wird nicht verfehlen, in den weitesten Kreisen das grösste Interesse zu erregen.

Elektrotechnikers Notizbuch. Fünfter Jahrgang 1899—1900. Leipzig. Verlagsbuchhandlung Schulz & Co. Preis M. 1,50.

Das Werkchen ist an Umfang bedeutend gewachsen, hat aber trotzdem seine handliche Form beibehalten und wird unsern Fachgenossen wie früher so auch dieses Jahr willkommen sein.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 8. 1. November 1899.

DAS OHMSCHE GESETZ NACH DER VIBRATIONSTHEORIE.

Von *Rudolf Mewes.*

In »der elementaren Physik des Aethers« und in »Licht-, Elektrizitats- und X-Strahlen« (Verlag von M. Krayn, Berlin) wurde versucht, die elektrischen Erscheinungen und Vorgänge auf Grund der Vibrationstheorie gesetzmassig zu erklären. Sollen jedoch die auf diesem Wege gefundenen Resultate stichhaltig sein, so müssen dieselben mit dem Ohmschen Gesetze im Einklang stehen, bezüglich über Sinn und Gehalt desselben neue Aufschlüsse bringen. Dies von G. S. Ohm (1826) aufgestellte Gesetz besagt, dass die Stromintensitat der Summe aller in der Kette wirksamen elektromotorischen Kräfte direkt, der Summe aller Leitungswiderstände aber umgekehrt proportional ist. Wird die Stromintensität mit J, die elektromotorische Kraft der Kette mit E, der Gesamtwiderstand mit W bezeichnet, so wird das Gesetz durch die Formel ausgedrückt:

$$(1) \qquad J = \frac{E}{W}$$

oder (2) $\qquad E = W \cdot J,$

d. h. die Summe der wirksamen elektromotorischen Kräfte ist dem Gesamtwiderstand und der Stromintensität direkt proportional. Das Ohmsche Gesetz giebt also die Beziehung an, welche nach den Erfahrungsthatsachen zwischen den Grössen E, W und J besteht, ganz gleichgültig, auf welche Weise die elektromotorische Kraft erzeugt wird.

Die Entstehung der elektromotorischen Kraft ist von mir bereits auf Grund der Vibrationstheorie in »Physik des Aethers« Th. II, S. 1 u. ff. für ein Thermoelement aus Wismuth und Kupfer auf folgende Weise erklärt worden. Durch die Erwärmung nimmt die Lötstelle b eine ganz bestimmte Menge undulierender Wellen auf, welche, entsprechend den brechenden Kräften der das Thermoelement bildenden Metalle Wismuth und Kupfer, von b aus im Wismuth nach a und auch im Kupfer über e nach a fortgeleitet werden. Nun ist aber, wie in »Physik des Aethers« Th. I, S. 41 abgeleitet worden ist,

$$(3) \qquad L : L_1 = n^2 - 1 : n_1{}^2 - 1$$

oder in Worten »das Leitungsvermögen der brechenden Kraft, direkt proportional«. Folglich muss, da die brechende Kraft der beiden fraglichen Metalle eine verschiedene ist, der Vibrationsstrom, den das besser leitende Metall durchlässt, grösser als der des schlechter leitenden Metalls sein; also ist der Thermostrom um so grösser, je grösser die brechende Kraft des Kupfers im Verhältnis zu derjenigen des Wismuths ist, d. h. derselbe ist der brechenden Kraft des Kupfers direkt und derjenigen des Wis-

muths umgekehrt proportional. Indessen würde durch die beiden in a zusammentreffenden, entgegengesetzt gerichteten Vibrationsströme die Lötstelle a ebenfalls erwärmt und ein dem ursprünglichen entgegengesetzt gerichteter Thermostrom erzeugt und damit schliesslich ein elektrischer Strom infolge mangelnden Gefälles unmöglich werden. Um dies zu verhüten, muss eben die zweite Lötstelle bei a abgekühlt und auf einer konstanten Temperaturhöhe erhalten werden.

Bildet man nun Thermosäulen aus verschiedenen Metallstäben gleichen Querschnitts und gleicher Länge und hält die Lötstelle b auf 100°, die Lötstelle a auf 0°, so müssen die elektromotorischen Kräfte alle derselben Funktion der Temperatur, also E (t), und den Leitungsfähigkeiten oder brechenden Kräften direkt proportional sein. Wählt man bei allen Säulen zu dem einen Metall Silber, so erhält man hiernach zum Beispiel bei den Säulen aus Wismuth und Kupfer gegen Silber folgendes Verhältnis:

$$EAgBi \; EAgCo = \frac{LAg}{LBi} : \frac{LAg}{LCu}.$$

Da nun $\frac{LAg}{LCu}$ für 100° gleich $\frac{71{,}56}{72{,}30} = 1$ ist, so erhält man, wenn man entsprechend auch für die elektromotorischen Kräfte diejenige der Säule EAgCu als Masseinheit wählt,

$$EAgBi = \frac{LAg}{LBi}. \quad \text{Ebenso folgt}$$

$$(4) \quad EAgK = \frac{LAg}{LK}, \quad EAgCo = \frac{LAg}{LCo},$$

$$EAgNi = \frac{LAg}{LNi}, \quad EAgPd = \frac{LAg}{LPd}$$

u. s. w.

Die Richtigkeit dieser Gleichungen wird durch die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Beobachtungen nachgewiesen.

Name der Metalle	Die thermo-elektromotorischen Kräfte (Wiedemann)	Quotienten aus dem Leitungsvermögen bei 100 Gr. gegen Silber
Bi (käuflich, gepresster Draht)	35,81	71,56/1,9 = 37,6
Bi (rein)	32,91	
Bi-Krystall (axial)	24,59	
Bi- „ (äquatorial)	17,17	
Co No. 1 (gepresst)	8,98	71,65/8 = 9,94
K (in Röhren gegossen)	5,49	71,56/10 = 7,156
Ni (eisenhaltig)	5,02	71,56/12 = 6
Co No. 2	3,75	— —
Pd (hart)	3,56	— —
Na (in Röhren gegossen)	3,09	71,56/16,16 = 4,4
Al (Al 91,77; Si 2,34; Fe 5,89)	1,28	71,56/40 = 1,79
Cu No. 1 (käufl., weicher Draht)	1,00	71,56/72,3 = 1
Cu No. 2	0,92	
An (rein, hartgezog. Draht)	0,61	56,36/71,56 = 0,83
Jn (rein, gepresster Draht)	0,21	21,36/71,56 = 0,299
Cd (Blech, rein)	0,33	16,2/71,56 = 0,22

Aus den Gleichungen (4) folgt, dass

$$EAgBi \cdot LBi = LAg = EAgK \cdot LK$$
$$= EAgCo \cdot LCo = EAgNi \cdot LNi$$
$$= EAgPd \cdot LPd = \text{u. s. w.} = \text{Const. ist.}$$

Diese Gleichung stimmt mit einer ganz gleichen, aus dem Ohmschen Gesetz sich ergebenden Schlussfolgerung überein. Nach Gleichung (2) erhält man für gleiche Stromstärke und Leiter von gleichem Querschnitt und gleicher Länge

$$J = \frac{EBi}{WBi} = \frac{EK}{WK} = \frac{ECo}{WCo} = \text{u. s. w.} = \text{Const.}$$

Da aber bei gleicher Länge und gleichem Querschnitt der Widerstand dem spezifischen Leitungsvermögen umgekehrt proportional ist, so folgt

$$EBi\,LBi = EK \cdot LK = ECo \cdot LCo$$
$$= \text{u. s. w.} = \text{Const.}$$

Da die Vibrationstheorie zu denselben Schlussfolgerungen wie das Ohmsche Gesetz

fuhrt, bezüglich das letztere sich daraus ergiebt, so kann man auch das **Ohm**sche Gesetz an der Hand dieser Theorie mechanisch zu deuten unternehmen, ohne befürchten zu müssen, dass man auf Widersprüche mit den allgemeinen Grundgesetzen der Kraftbethätigung stossen wird. Zu diesem Zwecke gehe ich auf die Gleichung (2) $E = W \cdot J$ zurück. Ferner folgt aus der Vibrationstheorie, nach welcher die thermischen, optischen und elektrischen Erscheinungen durch die Transversalwellen des Aethers bedingt werden, dass der Quotient aus den Brechungsexponenten ni, nr beim Uebergang der Wellen aus dem Medium i in das Medium r das umgekehrte Verhältnis der Fortpflanzungs-Geschwindigkeiten der Aetherwellen im ersten und zweiten Medium angiebt. Bezeichnet man demnach die Geschwindigkeit der Aetherwellen in dem ersten Medium mit ci und in dem zweiten mit cr, so besteht die Gleichung

$$(5) \qquad \frac{ci}{cr} = \frac{nr}{ni}.$$

Dass für die Fortpflanzungs-Geschwindigkeiten der Licht- und Wärmestrahlen diese Formel in der That gilt, hat **Foucault** im Jahre 1854 durch seine bekannten Versuche über die Fortpflanzung jener Wellen in Luft und Wasser nachgewiesen, während für die elektrischen Schwingungen sich dies aus den Versuchen von **Feddersen**, **Paalzow** und **Miesler**, sowie von **Kundt**, **Drude** u. a. ergiebt. Nun ist aber nach Gleichung (3)

$$Li : Lr = ni^2 - 1 : nr^2 - 1,$$

also (6)

$$\frac{Lr - Li}{Lr} = \frac{(nr^2 - 1) - (ni^2 - 1)}{nr^2 - 1}$$

während aus Gleichung (5)

$$\frac{ci^2}{cr^2} = \frac{nr^2}{ni^2}$$

oder (7)

$$\frac{ci^2 - cr^2}{ci^2} = \frac{nr^2 - ni^2}{nr^2} = \frac{(nr^2 - 1) - (ni^2 - 1)}{(nr^2 - 1) + 1}$$

folgt.

Nach Gleichung (6) kann man aber in Gleichung (7) für $(nr^2 - 1)$ und $(ni^2 - 1)$ ohne weiteres Lr und und Li einsetzen; man erhält also

$$(8) \qquad \frac{ci^2 - cr^2}{ci^2} = \frac{Lr - Li}{Lr + 1}.$$

Wählt man nun ci als Masseinheit für die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit in den Stoffen und demnach notgedrungen Li als Masseinheit für das Leitungsvermögen, so folgt aus (8)

$$(9) \qquad 1 - cr^2 = \frac{Lr - 1}{Lr + 1}$$

oder (10)

$$\frac{Lr + 1}{1} = \frac{cr^2}{2}.$$

Da Lr das spezifische Leitungsvermögen ist, so kann man dafür setzen $\frac{1}{w}$, erhält also die Gleichung

$$\frac{1}{\frac{1}{wr} + 1} = \frac{cr^2}{2}$$

oder

$$1 = \frac{cr^2}{2} + \frac{cr^2}{2} \cdot \frac{1}{w}$$

$$\frac{1}{w} = \frac{2}{cr^2} - 1 = \frac{2}{cr^2} - \frac{2}{(\sqrt{2})^2}$$

$$\frac{1}{w \cdot 2} = \frac{(\sqrt{2})^2 - cr^2}{cr^2 \cdot (\sqrt{2})^2}$$

oder (10)

$$w = \frac{\frac{cr^2}{2} \cdot (\sqrt{2})^2}{(\sqrt{2})^2 - cr^2} = \frac{cr^2}{2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{cr}{\sqrt{2}}\right)^2}.$$

Nimmt man an, dass das Medium r die Luft und das Medium r ein beliebiger Leiter ist, so ist cr ein sehr kleiner echter Bruch; man kann daher in diesem Falle einfacher setzen

$$(11) \qquad W = \frac{cr^2}{2}.$$

Aus den Gleichungen (10) und (11) folgt, dass der Widerstand die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt, wie aus den bekannten Dimensionsformeln schon längst ermittelt worden ist, ohne dass man jedoch bisher dafür irgend eine stichhaltige Erklärung zu geben vermochte. Führt man den Wert von W aus (11) in die Gleichung (2) ein, so folgt

$$(12) \qquad E = W \cdot J = \frac{cr^2}{2} \cdot J.$$

Setzt man J, die Stromstärke, gleich 1, so solgt die Definitionsgleichung $E = W = \frac{cr^2}{2}$, d. h., der spezifische Widerstand ist nichts anderes als die lebendige Kraft der Stromstärke 1 und der diesen Widerstand erzeugenden elektromotorischen Kraft E gleich. Die Gleichung (12) gilt für Leiter von dem Querschnitte $q = 1$ und der Länge $l = 1$. Für Leiter von gleichem Querschnitt, aber verschiedener Länge erhält man, indem man auf beiden Seiten E und W mit l multipliziert, d. h. E und W um das l-fache vergrössert

$$(13) \qquad E_1 = El = \frac{cr^2}{2} \cdot l \cdot J.$$

Die Form der Gleichungen (12) und (13) ist in der Mechanik allgemein als Arbeits-

gleichung bekannt und besagt nichts anderes, als dass die verbrauchte Arbeit El gleich der erzeugten lebendigen Kraft $\frac{er^2}{2} \cdot (IJ)$ ist; man drückt diesen Sachverhalt in der Mechanik durch die Formel aus

$$ph = mgh = \frac{1}{2} mv^2,$$

d. h. Fallhöhe mal dem Gewicht oder verbrauchte Arbeit ist gleich dem Produkt aus der beeinflussten Masse in das halbe Geschwindigkeitsquadrat oder gleich der erhaltenen lebendigen Kraft.

Nach den vorstehenden Auseinandersetzungen stellt also das Ohm'sche Gesetz nichts anderes als die bekannte Arbeitsgleichung dar; es fügt sich somit, wenn man die elektrischen Vorgänge durchweg an der Hand der Vibrationstheorie untersucht, das ganze Gebiet zwanglos in den Rahmen der allgemeinen Grundsätze der Mechanik ein. Es dürfte daher endlich an der Zeit sein, die alte Fluidaltheorie ganz aus der Elektrizitätslehre auszumerzen, zumal, da dadurch die Grundgesetze an Klarheit und Durchsichtigkeit erheblich gewinnen.

ELEKTROLYTISCHES VERSTELLBARES STATIV MIT UNTEREN STROMZUFÜHRUNGEN, AUSGEBUCHTETEM FUSSE, ZU VERLÄNGERNDEN AUSGEBOGENEN ARMEN UND KLEMMEN MIT VERSCHIEDEN GROSSEN EINSCHNITTEN.

Von *Dr. Franz Peters.*

Die bisher für elektrochemische Arbeiten gebrauchten Stative haben folgende Nachteile:

1. Sie können oft nicht nahe genug an die elektrolytischen Zellen herangerückt werden.

2. Sie sind wenig stabil, da die Stromzuführungen oben an den Armen liegen.

3. Sie können nicht höher oder niedriger gemacht werden.

4. Die Arme, die die Klemmen, und diejenigen, die die Ringe tragen, haben eine unveränderliche Länge.

5. Die Arme machen durch ihre gerade Gestaltung das Vorbeiführen der Elektroden oft unmöglich, zum mindesten unbequem.

6. Die in ihrer ganzen Länge gleich weiten Einschnitte der Klemmen gewährleisten keine genügend feste Einspannung der Elektroden.

Diese Mängel vermeidet das nachstehend beschriebene elektrolytische Stativ, von dem in Abbildung 84 Fig. 1 ein Gesamtbild, Fig. 2 eine um 90° gedrehte Ansicht des Teils, wo die Arme ansetzen, Fig. 3 eine vergrösserte Abbildung des unteren Teils und Fig. 4 eine Einzeldarstellung einer Klemme mit ihren Einschnitten giebt.

Der unten mit Isolationsknöpfen versehene Fuss a ist ausgebuchtet, damit er bei Bedarf sehr nahe an das Elektrolysiergefäss herangeschoben werden kann, das er

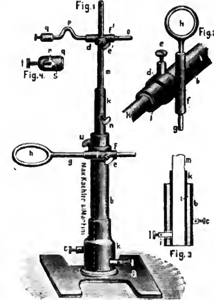


Fig. 84.

bei Bedarf sehr nahe an das Elektrolysiergefäss herangeschoben werden kann, das er zwischen seinen vorspringenden Teilen aufnehmen kann. Die Ausbuchtungen können die verschiedensten Formen haben. In der Abbildung ist als Beispiel dem Fusse doppelt Tförmige Gestalt gegeben worden. Auf dem Fusse sitzt die Metallröhre b. Sie umschliesst die Metallröhre k, die von ihr durch Isolation i getrennt ist und verschiebbar sein kann, aber nicht muss. Im ersteren Falle ist sie durch Schraube u festzustellen, die bei i isoliert durch Metallröhre b geführt ist. In der Röhre k ist verschiebbar und durch Schraube n festzustellen die Röhre oder der Stab m.

Während bei den bis jetzt allgemein gebräuchlichen elektrolytischen Stativen die Stromzuführungsklemmen direkt an den Armen g und p sitzen, habe ich es im Interesse der Stabilität vorgezogen, sie nach dem unteren Teile des Stativs zu verlegen. Der elektrische Strom tritt beispielsweise durch Klemme c in die Röhre b ein und aus der Röhre k durch Klemme l, die durch i von b isoliert ist, aus.

Auf der Röhre b ist der Ring d verschiebbar und durch Schraube e in beliebiger Höhe zu befestigen. Seitlich an dem Ringe d sitzt die Röhre f, in der die Röhre oder der Stab g, der den Ring h zum Aufsetzen einer Elektrolysierschale trägt, verschiebbar ist. Durch diese Anordnung ist es möglich gemacht, den Ring h nach Belieben entweder dicht an das Stativ heranzurücken oder möglichst weit von ihm zu entfernen. Ring h kann an einem Ende oder an den beiden Enden von g angebracht sein und kann auch, wenn man einzig und allein mit Blech- oder Draht-Elektroden arbeiten will, durch eine Klemme ersetzt werden.

Zur Aufnahme der anderen Elektrode dient die Klemme q. Sie sitzt an einem Ende oder an beiden Enden des Armes o, der, ähnlich wie der untere, in Röhre f' verschiebbar ist. Diese ihrerseits ist wieder seitlich an dem durch Schraube e' feststellbaren Ringe d' befestigt. Stehen zwei solche Arme, die zum Befestigen von Draht- oder Blechelektroden stehen, senkrecht übereinander, so erhält der untere zweckmässig eine Ausbuchtung p, damit die an dem oberen Arm befestigte Elektrode gut vor dem unteren Arm vorbeigeführt werden kann.

Die bisher an elektrolytischen Stativen angebrachten Klemmen haben im allgemeinen, namentlich zum Festspannen von Draht, einen geraden Einschnitt. Diese Befestigungsart ist aber ziemlich unsicher. Ich führe deshalb den Draht durch einen weiteren Schlitz r erst in die Klemme q ein und befestige ihn dann in der engeren Aushöhlung s durch Anziehen der Schraube t.

Das Stativ, welches von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin W., Wilhelmstrasse 50, ausgeführt wird, ist durch Gebrauchsmuster (No. 115360) geschützt.

ELEKTRISCHE SCHWEISSUNG UND METALLBEARBEITUNG.

Von *Hermann Lemp.*

So viele gehaltvolle Abhandlungen sind schon über obigen Gegenstand veröffentlicht worden, dass allgemein darüber nichts mehr zu sagen wäre; aber soweit individuelle Anwendung und Erfahrungen in Betracht kommen, kann noch sehr viel gesagt werden.

Bevor ich auf das Studium der Kunst, mit Hilfe der Elektrizität zu schweissen und Metalle zu bearbeiten, so wie sie von Prof. Elihu Thomson eingeführt wurde, näher eingehe, will ich versuchen, alle bekannten Versuche und Prozesse zur Erhitzung der Metalle mit Elektrizität durchzugehen, und darf mich wohl für berechtigt halten, dem Thomson'schen Prozesse den grössten Teil dieser Abhandlung zu widmen.

Bei der kommerziellen Einführung des Bogenlichts (1881) wurde als eine der ersten charakteristischen Eigentümlichkeiten des Bogens seine grosse lokalisierte Hitze erkannt. In der That war diese selbe Hitze notwendig zur Verflüchtigung der Kohle. Daher wurden Metalle, die als widerstandsfähig gegenüber Schmelzprozessen bekannt sind, mit Leichtigkeit wegschmelzen, wenn man sie in den Bereich des Bogens bringen würde.

C. W. Siemens, damals ein Vorkämpfer des Bogenlichts in Europa, konstruierte den wohlbekannten elektrischen Schmelzofen, um Erze oder Metalle schmelzen zu können, die die höchsten Temperaturen erfordern.

Er bestand aus einem leitenden Graphittiegel, der zu einem Pol einer mächtigen Dynamomaschine gemacht wurde, während der andere Pol mit einem kreisrunden Stück Kohle verbunden wurde, das zentral zum Tiegel gehalten wurde. Die beiden Pole wurden zunächst zur Berührung gebracht und dann durch Entfernung der Kohle ein Bogen erzeugt. Jedes Erz oder Metall, das man in den Tiegel wirft, steht unter dem Einflusse des Bogens und schmilzt mit Leichtigkeit. Der Tiegel bildete im allgemeinen den positiven Pol. Dieser Prozess ist sehr praktisch für Laboratoriumsarbeiten, besonders zur experimentellen Herstellung von Metalllegierungen. Der notwendige Apparat ist einfach, und der Strom kann von jeder beliebigen Glühlampendynamomaschine entnommen werden, die den gewöhnlichen Gleichstromtypus zeigt. Es mag noch bemerkt werden, dass bei diesem Prozess eine Elektrode der Tiegel, zum Teil aber auch sein geschmolzener Inhalt sein kann.

Die nächste Anwendung, die wir finden, wurde von de Meritens, einem Franzosen gemacht, der den Tiegel durch den metallenen Gegenstand selbst ersetzte. Von diesem ging ein Bogen aus, ähnlich dem des Siemens'schen Ofens. Dieses jetzt allgemein unter dem Namen Bogenprozess bekannte Verfahren wurde von einem Russen namens Bernardos weiter ausgearbeitet; dieser führte nicht nur Untersuchungen in grösserem Massstabe aus, sondern seine englischen Vertreter, die wohlbekannte Firma Lloyd & Lloyd, erzielten in zwei besonderen Richtungen hin Resultate.

Das erste von ihnen, die Ausfüllung von Blaslöchern in Gusstücken, hat schon manches kostbare Produkt erhalten, das sonst zum Ausschuss geworfen wäre. Die einzige Vorsichtsmassregel, die man anwenden muss, ist die, dass man das zu behandelnde Gussstück zunächst zur hellen Rotglut erhitzt, und zwar in einem gewöhnlichen Ofen, in dem entweder Oel oder Koks verbrannt wird, und dann erst den Bogen anwendet, wobei man das Gussstück zum positiven Pol macht. Wenn das Gussstück nicht in der beschriebenen Weise erhitzt wird, so wird die durch den Bogen entstandene Ausfüllung beim Schwinden losbrechen oder zerbrechen.

Die zweite Anwendung ist zum longitudinalen Schweissen oder Löten von Platten, die schon genietet worden sind. Wenn das zu erhitzende Metall dünn ist, so genügt die Hitze des Bogens allein ohne weitere Mittel. Es ist jedoch unpraktisch, wenn das zu bearbeitende Material massiv ist und leicht geneigt, die Hitze von der behandelten Oberfläche abzuleiten. Komplizierte Flanschröhren, Westinghous'sche Luftrezipienten sind auf diese Weise geschweisst worden. Der so angewandte elektrische Bogen scheint wie ein ökonomisches und intensiv wirkendes Lötrohr sich zu verhalten. Der notwendige Apparat besteht aus einem Gleichstromgenerator von mindestens 110 Volt (vorzugsweise 150), einem verstellbaren Widerstand, um die Kraft der Ströme für verschiedene Arbeit zu ändern, einem Kohlenhalter mit einem Schirm, um den Operierenden gegen die strahlende Wärme des Bogens zu schützen, und einem Augenschirm, der aus einer Anzahl übereinander gelegter farbiger Gläser besteht. Der gebrauchte Strom schwankt, je nach der Grösse des Arbeitsstücks, zwischen 10 bis 350 Ampères. Man braucht keine Flussmittel. Dieser Prozess ist aber auf nur wenige Anwendungen beschränkt, und, da er brauchbar für Spezialarbeit oder Reparaturarbeit, auf oberflächliche Arbeit beschränkt ist. Er kann auch zum Härten weisser Gussstücke, so z. B. für Messerklingen, für Schalen etc. gebraucht werden.

Bei obigen Methoden bildet das Arbeitsstück entweder ganz oder teilweise eine der Elektroden, von denen der Bogen ausgeht.

Ein anderes Verfahren der elektrischen Heizung, bei welchem der Bogen benutzt wird und das noch mehr der Wirkung eines Lötrohrs ähnelt, ist das von Werdermann angegebene, und der zur Ausführung dienende Apparat ist bekannt unter dem Namen: Werdermann'sches Lötrohr. Bei diesem Apparat übt ein kleiner permanenter Stahlmagnet oder Elektromagnet eine abstossende Wirkung auf den Bogen aus, der dann wie die Flamme eines Lötrohrs auf einen Gegenstand gerichtet werden kann, der in der Hitze gelötet oder anderweitig behandelt werden soll. Diese blasende Wirkung des Bogens wird hervorgerufen durch die Wirkung zweier Ströme, die Magnetismus in entgegengesetzter Richtung zu erzeugen streben. Die Bogenflamme, die ein beweglicher Leiter ist, versucht sich selbst in Uebereinstimmung mit dem magnetischen Felde des Elektromagneten zu setzen.

Dieses Verfahren hat keine erwähnenswerte praktische Anwendung erfahren, kann aber zweifellos in speziellen Fällen von Wert sein, z. B. in den Fällen, wo die Knallgasflamme als Wärmequelle benutzt wird. Die Kosten des letzteren sind aber weit höher, als die laufenden Ausgaben für ein Bogenlicht. Eine etwas ähnliche Wirkung

kann durch ein Gebläse an Stelle der Magneten erzielt werden, oder der Bogen kann in geneigter Stellung erzielt werden, so dass ein natürlicher Luftzug die Flamme zu dem zu erhitzenden Gegenstande emporträgt. Kupferdrähte können in dieser Weise gehärtet werden.

Eine andere Anwendung des Bogens, eine, die keiner bestimmten Persönlichkeit zugeschrieben, aber von vielen ausgeführt worden ist, besteht darin, zwei Drähte, die die beiden Pole eines Stroms von 50 Volt z. B. zu nähern und dann zu entfernen, so dass ein Bogen entsteht, um den Zwischenraum zu überbrücken. In dieser Stellung werden sie eine Weile gehalten, bis die beiden Enden in Weissglut versetzt oder geschmolzen sind, und dann werden sie rasch aufeinandergedrückt, wonach alle Wärme entweicht. Der positive Pol ist, wie gewöhnlich, der heisseste, und es bildet sich eine grosse Kugel, in welche das negative Ende hineingestossen wird. Verfasser benutzte diesen Prozess vor einigen Jahren, um Platindrähte mit Kupferdrähten zu verbinden, die man bei den Glühlampen gebraucht, und benutzt zusammen mit Herrn Mr. Merle J. Wightmann dieses Prinzip als Sicherung bei Glühlampen, die mit Bogenlampen zusammengeschaltet waren. Dieses Verfahren arbeitet ziemlich gut für solche Zwecke, wo elektrisches Leitungsvermögen verlangt wird, während mechanische Kraft von geringer Bedeutung ist.

Noch ein anderer Prozess, der neulich in Belgien zur Kenntnis gebracht wurde, hat bei dem gewöhnlichen Beobachter grosses Erstaunen hervorgerufen, weil er anscheinend im Widerspruch steht mit den Lehren der Wissenschaft. Er wurde in Belgien eingeführt und besteht darin, dass man einen beständigen Strom durch ein mit einer mässig leitenden Flüssigkeit angefülltes Gefäss leitet. Als solche kann dienen, angesäuertes Wasser, Lösung von Pottasche oder etwas ähnliches; sie befindet sich in einem metallischen Behälter oder in einem nichtleitenden Gefäss, das mit Bleiplatten ausgelegt ist. Wenn ein Eisenstab mit dem negativen Pol verbunden (der Behälter selbst wird zum positiven gemacht) und dann in die Flüssigkeit getaucht wird, so entsteht in und um den eingetauchten Teil ein Lichtbogen, der ihn in kurzer Zeit in Weissglut versetzt. Der Stab kann dann weggenommen und auf einem Amboss gehämmert werden, oder nach der gewöhnlichen Methode mit einem ähnlich erhitzten Stab zusammengeschweisst werden.

Das erhitzte Metall scheint rein und frei von Verunreinigungen und Oxyden zu sein, was zweifellos auf die schützende Hülle von Wasserstoff zurückzuführen ist, die sich an seiner Oberfläche bildet. Die Temperatur ist aber leider nicht leicht zu kontrollieren, und die Brauchbarkeit des Verfahrens ist beschränkt auf leicht schweissbares Eisen oder wenig harten Stahl, und auch Stücke von einfacher Form. Hochgekohlter Stahl würde verbrennen. Ausserdem können Stücke, die zusammengeschweisst werden sollen, während der Erhitzung nicht an einandergehalten werden, sondern müssen gleichsam wie in einer Schmiede vor der Bearbeitung erhitzt werden. Ein ähnliches Resultat kann man erhalten, wenn man an Stelle der leitenden Flüssigkeit ein mit Holzkohlenpulver, Graphit, pulverisierten Metalloxyden oder selbst geschmolzenem Metall gefülltes Gefäss nimmt.

Die oben beschriebenen Prozesse sind meist neueren Datums. Joule verbrannte schon 1856 ein Bündel von Eisendrähten in Holzkohle, durch die ein elektrischer Strom hindurchgeschickt wurde; diese erhitzte Holzkohle erwärmte ihrerseits wieder das Eisen, welches stellenweise zusammenschweisste. Der nächste Schritt an eine praktische Verwendung dieses Verfahrens ist die Erhitzung von Drähten, indem man sie durch eine Kohlenröhre steckt, die durch einen hindurchgeschickten elektrischen Strom heiss erhalten wird. Eine derartige Maschine wurde von Siemens in London beschrieben.

Man wird bemerken, dass in allen beschriebenen Prozessen die Hauptsache war, künstlich einen grossen Widerstand an einer Stelle des elektrischen Stromes zu erzeugen, und durch Anwendung eines Stromes von genügend hoher elektromotorischer Kraft diesen Widerstand zu überwinden, um dadurch die Stelle des höchsten Widerstandes zu erhitzen. Die Differenz des Widerstandes zwischen dem zu bearbeitenden Metall und dem Medium, durch welches der Strom geschickt wird, ist jedoch immer so gross gewesen, dass die Hitze zu sehr lokalisiert wurde und nur an der Oberfläche Erwärmung erzeugte, die ein Abschrecken des Metalls ermöglichte, wenn man den Strom plötzlich unterbrach. Die Temperatur an der Oberfläche ist ferner zu hoch und geneigt, Blasen zu bilden.

Prof. Elihu Thomson sah früh die Beschränkungen der oben erwähnten Prozesse ein, und hatte schon Jahrelang vor der praktischen Einführung seiner jetzt wohlbekannten Prozesse seine Elemente im Auge. Dieser Prozess unterscheidet sich grundsätzlich von allen anderen dadurch, dass man durch das elektrisch zu erhitzende Metall solche elektri-

sche Strommengen schickt, dass sein eigener Widerstand hinreicht, um jedes Molekül des vom Strom durchflossenen Querschnittes auf die verlangte Temperatur zu erhitzen.

Bei den bisher beschriebenen Prozessen und Experimenten war die Hitze nicht in dem Metalle oder der Verbindung selbst, erzeugt sondern immer entweder in der umgebenden Hülle, und war ihr durch Leitung mitgeteilt, oder an der Berührungsstelle zwischen dem Metall und einem anderen Medium von hohem Widerstande. Beim Thomsonschen Verfahren wird zum ersten Male die Hitze im Metalle selbst bei der Verbindungsstelle erzeugt, aber ihm nicht erst mitgeteilt. Wir werden die Wichtigkeit dieser Unterschiede einsehen, wenn wir das Verfahren mit der gewöhnlichen Erhitzung im Schmiedefeuer vergleichen. Hierbei wird ein Eisenstab in ein Feuer gehalten oder mit Kohle in Berührung gebracht. Die Hitze teilt sich dem Eisen durch Leitung und Strahlung mit, und im Verhältnis zur Temperaturzunahme wächst sein Widerstand gegen die weitere Aufnahme von Wärme von der Warmequelle. Mit anderen Worten: wenn man irgend einen Gegenstand erhitzen will durch Mitteilung von Wärme von aussen, so ist bald ein System erreicht, nach dem man entweder mehr Energie oder mehr Zeit braucht, um die Temperatur weiter zu erhöhen. Lassen wir aber denselben Eisenstab durch den elektrischen Strom erhitzen, so finden wir, dass, je heisser das Eisen wird, um so rascher die nächste Temperaturzunahme erfolgt. Bei der ersten Erhitzungsart ist die Oberflache um so heisser, das Innere, was die Hitze gerade verlangt, ist am wenigsten heiss. Bei der elektrischen Erhitzung ist der Kern am meisten vor der Ausstrahlung geschützt und wird zuerst heiss werden. Vom ökonomischen Standpunkte aus ist aber noch ein anderer, wichtiger Unterschied vorhanden.

Beim Verfahren im Schmiedefeuer wird nur ein Teil der entwickelten Wärme auf das Metall übertragen. Bei dem elektrischen Verfahren wird die Hitze im Metalle selbst erzeugt, und die durch das Metall geschickte Energie wird nützlich angewendet.

Was ich zu zeigen wunsche, ist, dass man beim elektrischen Erhitzen die Schnelligkeit des Erhitzens erhöhen, oder was dasselbe ist, die zum Erhitzen nötige Zeit verringern kann, ohne die Einförmigkeit zu opfern, indem man einfach die im Strom verwandte Energie vermehrt, während man bei der Erhöhung der Schnelligkeit im Schmiedefeuer die Einförmigkeit aufgeben und den Verlust verhältnismässig erhöhen muss. Bei diesem elektrischen Prozess benutzen wir also praktisch alle Energie, zweitens können wir die Schnelligkeit des Erhitzens nach Belieben erniedrigen und drittens können wir jeden weiteren Verlust an Hitze durch einfaches Entfernen des Metallstücks (der Wärmequelle) oder durch Ableiten des Stromes beseitigen.

Thomsons Schweissprozess besteht darin, dass man einen elektrischen Strom von grosser Intensität vermittelst zweier Klemmschrauben von gutleitendem Metall (gewöhnlich Kupfer), durch zwei Stucke schickt, die zwischen den Klemmen fest gegeneinander gepresst und durch mechanischen Druck an einander gedrückt werden. Das Metall zwischen den Klemmen allein besitzt die nötigen Eigenschaften, um elektrische Energie in Wärme zu verwandeln. Der einzige Energieverlust, auf den man rechnen muss, wird der sein, der durch Wärmeleitung zu den Klemmschrauben des Apparats entsteht, durch Wärmestrahlung und durch den Widerstandsverlust im elektrischen Generator und in der Schweissmaschine. Wenn man die Schnelligkeit des Verfahrens abkürzt, so wird man die beiden ersten Verlustquellen, die allein von Bedeutung sind, reduzieren.

Die gewöhnlich zur Ausfuhrung des Thomsonschen Prozesses dienende Apparat ist folgender:

1. Ein Wechselstromgenerator.
2. Ein Schweisstransformator, der mit Klemmschrauben und mechanischen Vorrichtungen zur Metallbearbeitung versehen ist.
3. Elektrische Regulierungsapparate, um das Fliessen des Stromes zu kontrollieren.

Der Generator ist am besten, wenn er geringe Periodizitat hat. Für die letzten fünf Jahre wurden 50 Touren pro Sekunde gebraucht und noch weniger. 20 bis 30 könnten mit Vorteil bei grossen Arbeitsstücken verwandt werden, vermöge der grossen Selbstinduktion, welche das Arbeitsstück hervorruft. Wenn man die ungeheuren Stromvolumina betrachtet, die zum Schweissen von Kupfer gebraucht werden, annäherend 60000 Ampère pro Quadratfuss, so kann man sich eine Vorstellung von der Dichtigkeit der Wechselstromfelder machen, die den Koduktor umgeben. Wenn alles andere gleich ist, so wird die Selbstinduktion propotional sein der Periodizität, und ebenso auch die Zunahme des obigen Stromes grösser, als die welche nötig wäre, die nötige Energie auf das Metall zu leiten, wenn keine Selbst-

induktion vorhanden wäre. Die Generatoren sind nicht unterschieden von denen, die

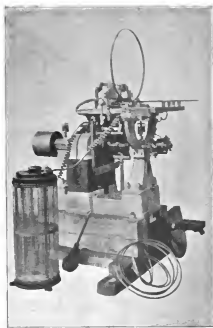


Fig. 85. Apparat zum direkten Schweissen.

man bei der elektrischen Beleuchtung findet, ausser durch die Zahl der Volts und die Touren-Zahl. Wenn nötig, kann man sie zur Beleuehtung benutzen.

In einigen Apparaten, die direkt als schweissend bekannt sind, und die nur für kleine Arbeitsstücke gebraucht werden, werden die zum Schweissen angewendeten Wechselströme in der Dynamo erzeugt, und ohne Transformation direkt zu den Klemmschrauben geleitet. die Klemmen und die Vorrichtungen zur mechanischen Pressung sind alle in der Dynamo enthalten (Fig. 85). Jedoch wird bei der praktischen Ausführung der Transformator gebraucht Durch ihre Wirkung können kleine Ströme, die von hoher elektromotorischer Kraft getrieben werden, in Ströme von grossen Volumen und kleiner elektromotorischer Kraft verwandelt werden, gerade so, wie leichte Schwungräder, die mit hoher Geschwindigkeit sich drehen, vermittelst eigener Treibriemen, dieselbe mechanische Energie übertragen können wie schwere, aber langsam laufende Räder. Das Produkt aus den Metersekunden und dem in kg ausgedrückten Zuge, der von dem Triebrad ausgeübt wird misst die übertragene Arbeit. So kann man annähernd aus dem Produkt aus der Länge des Drahts und der Strominitensität, die hindurchfliesst, die elektrische Energie berechnen. Eine Schwungradsübertragung und elektrische Uebertragung sind analog, und letztere wird durch erstere ausgedrückt. Der elektrische Transformator ist ein genau so einfacher Apparat, als eine Transmission, und in der That noch einfacher, da keiner seiner Teile in Rotation versetzt wird. Reibung in einer Riemscheibentransmission ist gleichwertig dem Widerstande in den elektrischen und magnetischen Strömen.

Das Gleiten der Riemen ist gleichwertig dem, was als Versagen bei Magnetismus bekannt ist. Ein elektrischer Transformator, bei dem die beiden Spulen nicht eng mit einander verbunden sind, bei welchem ein Ausfluss magnetischer Kraftlinien stattfinden kann, ist vergleichbar einer Riemscheibenkraftübertragung, welche durch Reibung erfolgt. Wenn die zu übertragende Kraft die Reibung überschreitet, so wird ein Gleiten eintreten. Ein richtig konstruierter Transformator ist wie eine positive Kuppelung. Er wird alle in ihn gebrachte Energie übertragen oder selbst versagen, oder den Generator zum Versagen bringen. Diese Eigenschaft wird erzielt, wenn man die sekundäre Leiter vollständig, rund um den primären anbringt.

Als Transformator dient ein Gefäss aus Kupfer mit ein bis zwei Höhlungen, die an einer Seite angebracht sind, um die

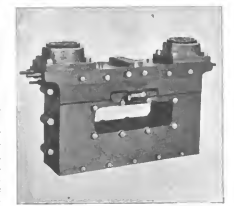


Fig. 86. Transformator für grosse Apparate.

primäre Spule aufzunehmen und seine zwei Enden, oder Pole werden mit dem zu

schweissenden Arbeitsstück vermittelst Schleifkontakts verbunden.

Fur grosse Apparate, namentlich wenn der Transformator selbst nach dem Arbeitsstuck hin und zuruck bewegt werden soll, braucht man die in Figur 86 angegebene Gestalt. Bei dieser Konstruktion besteht die sekundare Spule aus zwei Hälften, welche mit dieser gerillten Oberfläche zusammenstehend verbunden werden. In dem so gebildeten hohlen Rechteck liegt die primare Spule, sowohl mechanisch als elektrisch gegen die sekundäre geschützt. Oft ist es gebräuchlich, den Zwischenraum mit Oel zu füllen, das die Isolierung vollständig macht, und eine ungehinderte Mitteilung irgend welcher Hitze, die in der primären Spule erzeugt wird, auf die äussere Wand der sekundären, wo sie zerstreut wird, zuzulassen. Diese Transformatoren haben praktisch kein Ausströmen zwischen primärer und sekundärer Spule. Der einzig einschränkende Verlust ist der Widerstand der beiden Windungen.

Gewöhnlich reguliert man den Strom vermittelst einer Widerstand leistenden Spule, die mit der primären Spule des Schweissapparats eingeschaltet ist, oder durch einen Rheostaten im äusseren Stromkreis der Generators.

Verbrauchte Energie beim elektrischen Schweissen nach Prof. Thomsons Verfahren.

Eisen und Stahl					Messing					Kupfer				
Inhalt in □"	Watt in der prim. Spirale	Zeit in "	HP in der Dynamo	Fuss lbs Einheit 1000	Inhalt in □"	Watt in der prim. Spirale	Zeit in "	HP in der Dynamo	Fuss lbs Einheit 1000	Inhalt in □"	Watt in der prim. Spirale	Zeit in "	HP in der Dynamo	Fuss lbs Einheit 1000
0,5	8 550	33	14,4	260	0,25	7 500	17	12,6	117	0,125	6 000	8	10	44
1	16 700	45	28	692	0,5	13 500	22	22,6	281	0,25	14 000	11	23,4	142
1,5	23 500	55	39,4	1191	0,75	19 000	29	31,8	508	0,375	19 000	13	31,8	227
2	29 000	65	48,6	1738	1	25 000	33	42,0	760	0,5	25 000	16	42	369
2,5	34 000	70	57	2194	1,25	31 000	38	52,0	1087	0,625	31 000	18	51,9	513
3	39 000	78	65,4	2804	1,5	36 000	42	60,3	1390	0,75	36 500	21	61,2	706
3,5	44 000	85	73,7	3447	1,75	40 000	45	67,0	1659	0,875	43 000	22	72,9	872
4	50 000	90	83,8	4148	2	44 000	48	73,7	1947	1	49 000	23	82,1	1039

Diese Tabelle giebt die Energie an, genommen für die drei typischen Materialien: Eisen, Kupfer und Messing mit verschiedenen Querschnitten. Je grösser die Kraft, um so kürzer die Zeit und umgekehrt. Gewisse Materialien muss man sehr langsam erhitzen, um einer Ueberhitzung vorzubeugen. Materialien, deren Natur in hoher Temperatur sich andert, und die leicht schmelzbar sind, wie Kupfer, Messing, Werkzeugstahl etc. werden am besten rasch geschweisst. Es ist dann bei raschem Schweissen keine Gelegenheit zur Verschlechterung des Metalls gegeben, und alles Metall, das verletzt worden ist, wird aus der Verbindung durch den der Länge nach erfolgenden Druck herausgestossen. Diese Methode, rasch zu schweissen, ist in letzter Zeit sehr in Aufnahme gekommen, und die meisten, die sie anwenden, scheuen, da zugleich eine höhere Produktion dabei erzielt wird, die höheren Anlagekosten wegen der grösseren Maschinen nicht, weil damit der Vorteil grösserer Produktion und Gleichströmigkeit verbunden ist. Unter gewöhnlichen Umständen kann man sagen, dass 7 Pferdekräfte in der Minute eine sichere Annahme ist, um einen Kubikfuss Metall zur Weissglut zu bringen. Dies ist praktisch dasselbe für Kupfer, Messing und Eisen, jedoch mit dem Unterschiede, dass für Metalle, die Wärme leicht leiten, eine kürzere Zeit und grössere Kraft verwandt werden muss, um einen Verlust durch Strahlung oder Leitung zu verhindern. Wenn die zu schweissenden Stücke kurz und breit sind und so die Leitung durch die Klemmen gross ist, so braucht man 10—15 HP pro Kubikfuss.

In der oben angegebenen Tabelle ist vorausgesetzt, dass das zu schweissende Arbeitsstück in den Klemmen festgehalten wird mit einem Abstande zwischen den Klemmen, der

doppelt so gross ist als der Durchmesser von rundem Material aus Eisen, dreimal so gross für Messing und einmal so gross für Kupfer. Zur Erhitzung von Eisen oder Stahlstäben, wie z. B. beim Stauchen oder bei gewöhnlichen Schmiedeoperationen, braucht man, wenn die Stäbe nicht länger sind als ein Fuss, etwa 3 bis 5 Pferdestärken in der Minute pro Kubikzoll, um sie in helle Rotglut zu versetzen, und etwa 4 bis 10 HP, um sie in Weissglut zu bringen, wie es gewöhnlich bei Luppen zum Walzen der Fall ist.

Es ist interessant, festzustellen, dass kalorimetrische Messungen ergeben haben, dass von aller in das Metall gesandten elektrischen Energie volle 75 % nutzbar gemacht werden, die 25 %, die fehlen, werden meist durch Strahlung oder Leitung verloren. Das zeigt einen hohen Wirkungsgrad der Verwandlung von Elektrizität in Hitze, nur dass die gegenwärtigen Feuerungskosten für Schweissungen in einem offenen Feuer und beim elektrischen Verfahren nahezu gleich sind bei beständiger Arbeit, während bei unterbrochenen Arbeiten die elektr. Methode in Bezug auf Ersparnis weit besser ist. Dies ist für manchen etwas überraschend gewesen, da die Frage des Brennstoffverbrauchs schon immer zum Nachteile der elektrischen Prozesse entschieden zu sein schien.

Die zahlreichen Experimente, die angestellt wurden, um die Energie zwischen den einzelnen Schweissprozessen durch Schwungräder, Sammelbatterien etc. anzusammeln, welche Energie dann während des Schweissens wieder ausgegeben werden sollte, sind ohne praktische Resultate geblieben. Das Problem ist in den meisten Fällen durch die Umsicht der amerikanischen Fabrikanten gelöst worden, die die Anlagekosten nicht scheuten und Apparate aufstellten, die einen Ueberschuss an Energie hatten. In jedem Falle hat sich dies als das beste erwiesen; wenn man aber elektrische Kraft direkt von einer Zentralstation erhalten kann, so kann sich ein Fabrikant diesen Ueberschuss an Energie ersparen und diese Verantwortlichkeit auf die Zentralstation legen. Eine grosse Zahl von Stromentnehmern, die den Strom von einer Kraftquelle entnehmen, werden niemals diesen Ueberschuss auf einmal aufnehmen; aber diese Ueberschüsse werden sich gegenseitig decken und aus unregelmässigen individuellen Ansprüchen wird sich eine einigermassen gleichmässige mittlere Beanspruchung entwickeln. Die zum Schweissen nötige elektrische Energie kann daher in vielen Fällen direkt mit Hülfe eines Transformators entnommen werden, wenn eine Wechselstromquelle in der Nähe liegt, oder wenn eine der jetzt allgemein verwandten Kraftstationen vorhanden ist, die einen Strom von 500 Volts vermittelst eines Rotationstransformators, der allgemeiner bekannt ist als Dynamomotor, liefert. Vermittelst der letzteren Maschine wird eine Strommenge von ungefähr 200 HP heutzutage zum Schweissen von Strassenbahnschienen auf den Strassen übertragen.

Der grosse Vorteil einer solchen Einrichtung, wie der Dynamomotor, besteht in seiner Beweglichkeit und leichten Behandlung und in der Fähigkeit, grosse Ueberlastungen für kurze Zeit auszuhalten. Wenn eine Dampfmaschine überanstrengt wird, so bleibt sie stehen; ein richtig konstruierter elektrischer Motor oder Transformator wird sich den Umständen anpassen, wenn aber die Ueberlastung andauert, wird er allerdings auch versagen.

Die praktischen Anwendungen des Thomsonprozesses auf die verschiedenen Industriezweige sollen jetzt kurz beschrieben werden. Die Drahtwalzwerke kannten früh bereits die Vorteile des elektrischen Prozesses zur Verwendung der Abfälle, die mit der Drahtfabrikation unzertrennbar verknüpft sind, einerseits und zur Befriedigung der Nachfrage des Handels nach längeren Spulen andererseits. Zu diesem Zwecke wurden meist automatische Maschinen gebraucht, d. h. Maschinen, bei denen alle Bedingungen für gutes Arbeiten automatisch erfüllt wurden, ohne dass eine besondere Erfahrung seitens des Arbeiters verlangt wurde. Gewichte an der einen Seite bestimmen den Enddruck und die Entfernung wischen den Klemmen, und Schrauben links besorgen das Oeffnen des Stroms mit Hülfe eines Magnet. Fast jeder bedeutende Drahtfabrikant in den Ver. St. hat eine oder mehrere dieser Maschinen. Die Firma von Joh. A. Roebling's Sohn & Co. in Trenton macht im Durchschnitt täglich in 10 Stunden 600 Schweissungen bei Telegraphendraht. Die meiste Zeit wird verbraucht beim Schleppen der schweren Drahtwindungen, was man erkennt, wenn man die obige Produktion mit dem Schweissen von Messingdrahtluppen und Stahlringen vergleicht, wie es auf den Werken der Thomson Elektrischen Schweisscompagnie in Lynn für auswärtige Kunden ausgeführt wird, wo die tägliche Produktion in 10 Stunden 3000 und 1000 Schweissungen beträgt. Dieser Zunahme in der Schnelligkeit ist lediglich in der leichten Beweglichkeit leichter Gegen-

stände im Gegensatz zu den schweren Windungen zu suchen.

Herr Roebling konstatierte, dass von mehr als 1 000 000 Schweissungen, die in einem Jahre von seiner Firma ausgeführt wurden, nicht ein einziger Fall einer schlechten Schweissung zu seiner Kenntnis gekommen sei. Auch Wagenbauer benutzen sehr den elektrischen Prozess. Bandagen, Verbindungsstücke, Radrahmen, Wagentritte und Achsen werden in grossen Mengen geschweisst. Die Firma fabriziert einen direkten Schweissapparat, mit dem 1500 bis 2000 Wagenreifen in 10 Stunden geschweisst werden.

Die mit der Hand betriebene hydraulische Presse kann durch eine besondere Pumpe und einen Akkumulator ersetzt werden,

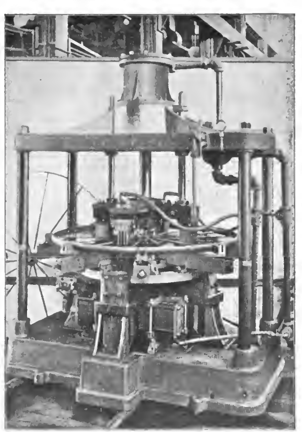


Fig. 87. Apparat zum elektrischen Schweissen von Radspeichen.

der durch ein Ventil reguliert wird. Eine solche Maschine zeigt Fig. 5, sie war dazu bestimmt, Wagenachsen von allen Dimensionen bis zu zwei Zoll rund zu schweissen. Sowohl das Einklemmen des Arbeitsstücks und der Enddruck sind hydraulisch, wodurch das Arbeiten von jeder Handarbeit befreit wird.

Die Fabrikanten von Metallrädern haben es auch fur ratsam gefunden, das elektrische Verfahren zu verwenden. Fig. 87 zeigt eine Maschine, die den Zweck hat, die Speichen eines Metallrades in die Nabe zu schweissen, indem zwei Hälften der Zapfen zusammengeschweisst werden, wobei man die Speichen zwischen den geschweissten Oberflächen ein-

schliesst und mit der Bandage vernietet, indem man sie an der Berührungsstelle elektrisch erhitzt.

Das vielgefürchtete Schweissen hochkohlenstoffhaltigen Stahls ist durch den Thomson'schen Prozess verhältnissmässig einfach geworden. Es ist dies vollständig durch die Standard Tool Company von Cleveland bewiesen worden, die Reibahlen, Drehbohrer etc. in ungeheuren Mengen fabriziert, bei denen das Charakteristische ist, dass nur der schneidende Teil des Werkzeugs aus Werkzeugstahl besteht, während der Stiel von gutem Maschinenstahl hergestellt ist. Dabei wird nicht nur eine Ersparnis bei den Fabrikaten erzielt, sondern die nicht schneidenden Teile sind zäher und weniger spröde.

In der Erkenntnis der Nützlichkeit des elektrischen Verfahrens nicht nur zum Schweissen von Röhren in endlosen Windungen, sondern die Anwendbarkeit desselben Verfahrens auf örtliche Erhitzung von Querschnitten zum Biegen der Röhren hat sich eine besondere Gesellschaft gebildet, die Electrie Pipe Bending Company, um unendliche Windungen von beliebiger Art herzustellen.

Wenn man zusammenhängende Kreisröhren herstellt, so bringt man den Schweissapparat auf einen Güterwagen und während die Röhre in einem Koksofen zwischen Schweissapparat und Wickelapparat erhitzt und langsam aufgewickelt wird, wird ein neues Röhrenstück an das sich bewegende Ende geschweisst.

Die Firma stellt elektrische Transformatoren her, um 25 Zoll von einer 2 zölligen Röhre zum Biegen zu erhitzen. Die mittlere tägliche Produktion mit einer Zusammenstellung von Apparaten (einem Schweiss- und einem Wärmapparat) beträgt 5000 Fuss einzölliger Röhren, 3500 Fuss zweizölliger Röhren, wenn sie gebogen werden, 3500 Fuss einzölliger Röhren, 2000 Fuss zweizölliger Röhren, wenn sie geschweisst und gebogen werden.

Eine Industrie, die ihre Existenz lediglich der elektrischen Schweissung verdankt, ist die Fabrikation sehr harter Projektile, die von der American Projectile Company ausgeführt werden. Durch eine Kombination des Schweissprozesses mit Schmieden und hydraulischer Pressung kann ein Projektil erzielt werden, das im Preis nahezu der alten zuverlässigen Granate gleichwertig ist, das aber in der Qualität letztere bedeutend übertrifft. Offizielle Zeugnisse haben bewiesen, dass diese Granaten keinen anderen nachstehen, während in der Herstellungsmethode Möglichkeiten gegeben sind, ihre Wirkuugen noch zu steigern ohne Kostenerhöhung. Das hierbei obwaltende Prinzip ist, kurz gesagt, zwei Schmiedestücke, die die Spitze und den Boden der Granate vorstellen, elektrisch zusammenzuschweissen. Die Spitze kann aus sehr hart gekühltem Stahl gemacht werden, während der Körper und der Boden gewöhnlicher Maschinenstahl sein kann.

Ein Beispiel dafür, was ein auf Fortschritte sinnender Geist zustande bringen kann, hat die Johnson Company in Johnstown, Pa., geliefert, die unter der geschickten Leitung von Herrn A. J. Moxham dies elektrische Schweissverfahren in einer Weise verwandt hat, die die eigenen Erfinder geradezu verblüfft. Leider kann ich keine Photographie der gewaltigen Schweissmaschine vorführen, die hierzu gebraucht wird, aber ich werde Zahlen geben, um die Grossartigkeit dieses Unternehmens zu zeigen. Es sind ungefähr zehn Schweissapparate im Gebrauch, mit etwa 1200 HP. 12 bis 16 Quadratzoll werden jedesmal geschweisst. Selbst eine Schweissung von 48 Quadratzoll ist einmal geglückt. Die Produkte sind Strassenbahnweichen, Kreuzungen, Herzstücke, Schienenstühle, Spezialschienen, Laschen etc. Alle Geleisekonstruktionen, die bisher durch Bolzen mit einander verbunden wurden, werden jetzt geschweisst. Es entsteht so ein Material von ausgezeichneter Tragfähigkeit, das gegen ein Verlieren seiner Form durch Verlieren von Bolzen und Nieten geschützt ist. Die letzte Anwendung, und zwar eine, die eine lange Erörterung hervorgerufen hat, und alle gerade über das Versuchsstadium heraus ist, ist das Zusammenschweissen von Schienenprofilen mit einem ununterbrochenen Schienenstrang für den elektrischen Strassenbahnbetrieb. Herr Moxham hat gezeigt, dass eine ununterbrochene Schiene gemacht werden kann, die in der Erde vergraben liegt und die Temperaturschwankungen aushalten kann, die beim Klima der Ver. St. eintreten. Gegenwärtig fuhrt er das Legen von Schienen aus, die an Ort und Stelle mit einem Apparat geschweisst wurden, der von der Thomson Elektric Welding Company geliefert wurde. Da dieser Plan in gewissem Sinne als typisch für die Nutzbarmachung elektrischer Energie betrachtet werden kann, die von einer Zentrale aus nach irgend einem Punkte im Gebiete der Zentrale geliefert wird,

so mag es angebracht erscheinen, den Apparat kurz zu beschreiben.

Das Zusammenschweissen geschieht durch einen sogenannten »Schweisszug«, der aus einem Dynamowagen besteht. In diesem wird ein Gleichstrom von 500 Volts und ungefähr 275 Ampères in Wechselströme von 300 mittlerer elektromotorischer Kraft und 600 Amperes verwandelt; die Ströme laufen durch eine Widerstand leistende Spirale und dann in die primäre Spule des Schweisstransformators, der an einem Ausleger in dem Schweisswagen hängt. Der Dynamomotor ist von besonderer Konstruktion, da er nur eine einzige Windung hat. Es ist ein regulärer Gleichstrommotor mit Kommutator, der (bei einer zweipoligen Maschine) zwei seiner Kommutatorsegmente 150 Zoll entfernt hat, verbunden mit zwei Kollektorringen. Es ist virtuell ein Drehkommutator, der abwechselnd die beiden Pole der primären Spirale des Schweissers mit den Strömen in der Erde und in der Rolle in entgegengesetzten Richtungen verbindet. Der Wirkungsgrad eines



Fig. 88. Schweisszug.

solchen Dynamo-Motors ist sehr hoch (ungefähr 92%), und man kann ungefähr 30% mehr Energie übertragen, verglichen mit der mechanischen Energie, die durch Flaschenzüge auf die Armaturen übertragen werden kann, wenn man ihn als einfachen Motor braucht. Das kommt daher, weil bei jeder Umdrehung eine zweimalige Verbindung zwischen Schweissapparat und Linie stattfindet, ohne dass die Armaturwindungen gebraucht werden.

Der in Fig. 88 besonders gezeigte Schweissapparat hat zwei Oeltransformatoren, und man kann mit ihm ohne Furcht vor elektrischen Schlägen selbst im strömenden Regen arbeiten. Eine hydraulische Winde, die mit einer Handpumpe, die man rechts sieht, betrieben wird, liefert den nötigen Druck. Die Wagen sind mit Elektromotoren versehen, die die Schweissapparate heben und senken, Wasser für den Wasserumlauf in Gefässe pumpen, die Oberfläche der Schienen rein machen und die Wagen auf den Strecken bewegen. Die Schienen werden an einander gestossen und an jeder Seite zwei Laschen quer über den Stoss geschweisst. Diese Laschen werden nicht nur mit beiden Schienen durch Schweissung direkt verbunden, sondern drücken auch infolge des seitlichen Drucks, der auf die erhitzten Schienenenden ausgeübt wird, die letzteren aneinander.

Die Erfahrung hat folgende Thatsache bewiesen: Eine ununterbrochene 30 Pfund-schiene verlangt etwa 100 000 Pfund Kraft, um der Maximalspannung, die infolge der

Temperaturschwankungen vom kältesten Winter bis zum heissesten Sommer longitudinal ausgeübt wird, das Gleichgewicht zu halten. Eine elektrisch geschweisste Schiene bricht aber erst bei 279000 Pfund Spannung. In einer Stunde kann man unter günstigen Bedingungen vier Stösse machen. Das elektrische Leitungsvermögen des Stosses ist gerade so gross, wie das der Schienen selbst. Fig. 89 veranschaulicht das Aussehen einer geschweissten Schiene.



Fig. 89. Eine elektrisch geschweisste Schiene.

Um es kurz zusammenzufassen: Die elektrische Schweissung hat folgende unbestreitbare Vorzüge:

Die Hitze wird streng auf die Verbindung um das in der Nähe befindliche Metall beschränkt.

Die erhaltene und verlangte Temperatur kann genau reguliert werden.

Die Schnelligkeit in der Verteilung der Hitze kann mit einfachen Mitteln kontrolliert werden. Unregelmässige Formen können in den gewünschten Verhältnissen verschiedener Teile geschweisst werden.

Mit diesem Verfahren sind alle Metalle und Legierungen schweissbar.

Die Arbeit des Schweissens wird unter der unmittelbaren Aufsicht des Arbeiters ausgeführt.

Die Arbeit kann und wird oft automatisch ausgeführt werden, und das Ergebnis ist absolute Gleichmässigkeit; oxydierte Oberflächen sind von der Verbindung ausgeschlossen, und es werden nur reine Metalllegierungen hergestellt.

Arbeitsstücke können in genauem Guss hergestellt werden, und polierte Gegenstände können ihre Politur während des Schweissens behalten.

Dieses Verfahren kann an Ort und Stelle bei Arbeitsstücken ausgeführt werden, wie beim Streckenschweissen. Für das Arbeitsverfahren kann man Wasser verwenden oder das schlechteste Feuerungsmaterial von der schlechtesten Sorte.

Bei der Ausführung des Prozesses herrscht die grösste Sauberkeit und Annehmlichkeit.

Die Feuerungskosten sind nicht höher und gewöhnlich geringer als beim Schweissen im Schmiedefeuer, während die Arbeit auf die Hälfte reduziert wird.

(Nach einem frdl. eingesandtem Separatabzug der Neuausgabe einer fruheren Arbeit des Herrn Verfassers über diesen Gegenstand. — Bei der Wichtigkeit des Verfahrens und seiner heute noch geringen Anwendung in Europa freuen wir uns, unsern Lesern diese interessante Abhandlung aus so autoritativer Feder darbieten zu können. Hoffentlich geben diese Zeilen den Anstoss, dem Verfahren, das ja eigentlich dem Elektrochemiker näher liegt, als dem Elektrotechniker, auch in Europa Eingang zu verschaffen. D. Red.)

REFERATE.

Vereinfachtes Daniell'sches Normalelement. O. Grotian. (Elt. Zeitschr. 1899, 5).

Die am meisten benutzte Form dieses Elementes ist die von Fleming herrührende, indessen machen sich auch hier gewisse durch die Konstruktion bedingte Unbequemlichkeiten bemerkbar.

Die ursprüngliche Form des zu den Versuchen benutzten Elementes war einfach und leicht herzustellen. In zwei zylindrische Glasgefässe sind aus sehr leicht schmelzbarem Milchglase ∩-formig gebogene Streifen gestellt, welche dann mit Papierstreifen belegt werden. Die Metallplatten laufen oben in je einen Stift aus, der durch eine zentrale Oeffnung der Deckelplatte hindurchgesteckt und durch eine Klemmschraube gehalten, mit der Leitung verbunden ist. Die bessere und vollkommenere Anordnung ist in Fig. 90 dargestellt. A und B sind zwei rechteckige Porzellangefässe von 6 cm Länge, 4 cm Breite und 8 cm Tiefe, deren Seitenwände a bezw. b sich über den eigentlichen Gefassrand fortsetzen und ∩-formig umgebogen sind. Diese ∩-formigen

Streifen werden gegen ihr Ende hin gradlinig und sind dort unter einem Winkel von ungefähr 45° gegen die Horizontalebene geneigt. Im Gefäss A befinden sich Zinkplatte und Zinkvitriollösung, während im Gefäss B Kupferplatte und Kupfervitriollösung untergebracht sind. Damit die Metallplatten, welche oben mit Klemmen versehen sind, in ihrer vertikalen Lage bleiben, sind im Gefäss Nuten N vorgesehen, welche die entsprechenden Ränder der Platten umfassen. Die offenen Teile

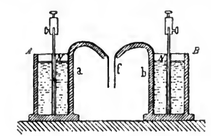


Fig. 90. Vereinfachtes Daniell'sches Normalelement.

des Gefässes werden mit Hartgummiplatten überdeckt. In die Gefässe werden Streifen f aus gewöhnlichem Filtrierpapier, etwa 20 cm lang und 6 cm breit, eingetaucht und über die gebogenen Seitenwände des Gefässes gelegt. Die frei herabhängenden Teile des Papiers werden zusammengedrückt, sodass sich an dem Adhäsionspunkte der teils mit Kupfer, teils mit Zinkvitriol durchtrankten Papierstreifen beide Flüssigkeiten berühren.

Um bestimmte, jederzeit mit Sicherheit wiederherstellbare Verhältnisse in der Grenzschicht zu haben, empfiehlt es sich, für jedes Gefäss die übereinander liegenden Streifen in solcher Anzahl zu wählen, dass durch die Hebewirkung des Papiers beide Flüssigkeiten langsam abtropfen. Um dies herbeizuführen, sind für das Zinkvitriol 5 Streifen, für das Kupfervitriol indessen nur 2 Streifen erforderlich. Statt der Porzellangefässe sind auch Glasgefässe und statt der Papierstreifen auch Leinewandstreifen verwendbar, ohne einen Einfluss auf die elektromotorische Kraft auszuüben. Letztere wurde durch zahlreiche Versuche mit 1,101 Volt ermittelt; das hierbei benutzte Kupfervitriol hatte ein spezifisches Gewicht 1,100, während das des Zinkvitriols 1,200 betrug. Das so hergestellte Element hat einen Widerstand von mehreren Tausend Ohm und verträgt ebenso wie das **Fleming**'sche Kurzschluss.

Die ersten Untersuchungen eines primären Elementes, das als Erregerflüssigkeit Flusssäure enthält. Von J. P. **Alexander** (Electrical World, 18. Februar 1899, u. Ztrlztg. Opt. u. Mech. 1899. 16).

Zu den Untersuchungen wurde gewöhnliche Flusssäure, wie man sie im Handel erhält, benutzt. Die Batteriegläser wurden zum Schutze gegen die auflösende Wirkung der Flusssäure mit einer Paraffinschicht überzogen.

Zu den Versuchen wandte der Verfasser Flusssäure in verschiedenen Verdünnungen an. Die in der Tabelle enthaltenen Daten wurden bei einer Lösung mit 75 pCt. käuflicher Flusssäure erhalten. Die Messung der Stromstärke geschah beim Kurzschluss des Elementes und zwar mit Hülfe eines Westoninstrumentes. Die Platten hatten eine mit der Flüssigkeit benetzte Oberfläche von ungefähr acht Quadratzollen.

Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Stromstärken beim Kurzschluss des Elementes und bei Anwendung verschiedener Elektroden.

Elektroden	Ampère	Strom
Zink und Kohle	0,50	nicht konstant.
Blei und Zink	0,25	nicht konstant.
Eisen und Kohle	0,20	nicht konstant.
Zink und Eisen	1,00	konstant.
Eisen und Zinn	0,10	nicht konstant.

Leider sind die angestellten Beobachtungen sehr lückenhaft. (D. Ref.)

Verhütung zu starker Ladung oder Entladung von Akkumulatoren-Batterien. (Elt. Rundsch. 1899 16).

Es ist bekannt, dass Aluminium als Anode in einem Elektrolyten eine ausserordentlich hohe Polarisation annimmt, und zwar beträgt die maximale Polarisationsspannung in saurer Lösung etwa 20 Volt, in alkalischer Lösung über 100 Volt. Dies kann man benutzen, um bei wechselnden elektromotorischen Kräften den Strom nur in einer Richtung in einem Leiter passieren zu lassen, indem man in dieser Leiter eine galvanische Zelle einschaltet, deren eine Elektrode aus einer Aluminiumplatte besteht, während die andere aus irgend einer sonstigen metallisch leitenden Substanz hergestellt ist. Solche Zellen werden bekanntlich zum Gleichrichten von Wechselstrom verwendet. Die Polarisation erfolgt hier fast momentan, wie es für diese Zwecke erwünscht ist.

Man kann aber auch nach der Akkumulatorenfabrik, Aktien-Gesellschaft in Berlin, die Polarisation in einer solchen Zelle verzögern, indem man eine bestimmte Menge irgend eines Depolarisators zusetzt; als solcher kann z. B. schwefelsaures Eisenoxydul dienen. In diesem Falle geht zunächst eine bestimmte Strommenge durch das Element in derselben Richtung, in welcher dasselbe den Strom ohne diesen Zusatz sofort unterbrechen würde. Erst wenn das Eisenoxydul durch den Strom in Eisenoxyd verwandelt ist, tritt die hohe Polarisation des Aluminiums ein. Schliesst man die Aluminiumelektrode etwa in eine poröse Thonzelle ein, welche zunächst eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd enthält, und sendet eine Anzahl Ampèrestunden durch dieselbe, welche eine gewisse Menge Oxyd in Oxydul verwandelt, so wird man dieselbe Ampèrestundenzahl in umgekehrter Richtung hindurchschicken müssen, bevor die Polarisation eintritt.

An Stelle eines solchen oxydierenden Mittels kann man auch eine Metalllösung, etwa zugesetztes

Kupfersulfat, als Elektrolyt in der Zelle dienen lassen. Hier schlägt der in die Aluminiumplatte eintretende negative Strom zunächst Kupfer auf derselben nieder, welches bei umgekehrter Stromrichtung in Lösung geht und die Polarisation so lange verhindert, bis alles Kupfer wieder gelöst ist.

Schaltet man nun eine solche Zelle in den Stromkreis einer Akkumulatorenbatterie ein, und zwar in der Weise, dass die Aluminiumelektrode bei der Ladung Kathode ist, so tritt bei der folgenden Entladung die Polarisation erst in dem Augenblick ein, in welchem dieselbe Anzahl Ampèrestunden entladen sind, die vorher geladen wurden. Ist die elektromotorische Kraft der Batterie nicht zu gross, so wächst die Polarisation der Zelle fast plötzlich bis zur elektromotorischen Kraft der Batterie an und schneidet in diesem Augenblick den Strom vollständig ab. Die Batterie kann daher nie zu tief entladen werden. Bei hoher elektromotorischer Kraft der Batterie hat man mehrere Zellen hinter einander zu schalten (D. R.-P.).

Soll umgekehrt verhütet werden, dass die Batterie zu stark geladen wird, so hat man die Zellen in umgekehrtem Sinne in die Leitung einzuschalten. Hier wird meistens eine einzige Zelle genügen, da die Polarisation nur bis zur Differenz der elektromotorischen Kraft der Maschine und der Batterie anzusteigen braucht, um die Stromstärke auf Null herabzudrücken.

Ueber die praktische Ausführung der elektrolytischen Verzinkung. (Techn. R. 1899.)

Es giebt zwar zahlreiche Verfahren für die elektrolytische Verzinkung, dieselben sind aber nicht wesentlich von einander verschieden, so dass bei deren Vergleich Nebensächliches als wichtig betrachtet werden muss. Der Erfolg hängt zum grossen Teile von der genauen Befolgung der Arbeitsvorschriften ab, da die Arbeiten selbst systematisch vorgenommen werden müssen. Die Arbeit besteht mehr oder weniger aus Auswaschungen, Ausleerung und Einfüllung der Behälter in kontinuierlicher Reihenfolge. — Vor dem Abbeizen müssen die Gegenstände sorgfältig von Fett befreit werden, da sonst der Zinküberzug nicht haften bleibt. Hierauf werden sie in eine Lösung von Aetznatron, die 1 kg auf 10 l Wasser enthält, bei einer Temperatur etwas unter dem Siedepunkte des reinen Wassers eingelegt. Beim Herausnehmen aus dem Behälter müssen die Gegenstände eine gleichmässig nasse Oberfläche zeigen; kleinere Gegenstände, wie Gusseisen, müssen längere Zeit in der alkalischen Lösung verweilen und ausgehöhlte Gegenstände müssen, um Luftblasen zu entfernen, von Zeit zu Zeit in Bewegung gesetzt werden. — Wenn die Gegenstände sehr schmutzig und fett sind, so müssen sie in dem Bade gebürstet werden und sollen die Bürsten aus Baumwollfaser bestehen, jedenfalls nicht aus Wollhaar, welches bald in Lösung treten würde. Da ein Teil des Aetznatrons das Fett verseift und da ausserdem ein grosser Teil durch Anziehung der Kohlensäure der Luft kohlensaures Natron giebt, so muss täglich etwas Aetznatron dem Bade zugefügt werden. Da nur Oele aus dem Pflanzen- oder Tierreich verseift werden, so müssen Mineralöle durch Benzin oder durch Hitze entfernt werden. Für das Aufhängen der Gegenstände in dem Aetznatron können nur eiserne Häkchen benützt werden, solche aus Messing oder Kupfer sind nicht verwendbar. — Die für das Abbeizen gebrauchte Lösung enthält ein Gewichtsprozent Schwefelsäure. Von Zeit zu Zeit muss die gebrauchte Lösung neutralisiert und abgegossen und die Lösung durch eine neue ersetzt werden. Nur Kropfeisen kann für das Aufhängen der Gegenstände in dem Säurebad benützt werden. — Je nach der Natur der auszuführenden Arbeit muss die Lösung zum Auswaschen nach dem Abbeizen verschieden sein. Für die meisten Zwecke ist eine gesättigte Lösung von Kalkhydrat ganz hinreichend. Nachdem die Gegenstände abgebeizt worden sind, müssen sie längere Zeit in dem Waschbehälter verweilen, am besten die Nacht über. — Das spezifische Gewicht der zum galvanischen Verzinken gebrauchten Lösung muss 1·135 betragen und dieselbe muss ungefähr 0·23 kg Zinksulfat im Liter enthalten. Die Dicke des Ueberzuges hängt natürlich von der Länge des Eintauchens und von der Stromdichtigkeit, die zwischen 0·016 und 0·032 A per cm^2 betragen kann, ab. Nach dem täglichen Arbeiten muss die Lösung recht umgerührt und im allgemeinen in recht schnellem Kreislauf erhalten werden, um eine lokale Bildung eines Ueberschusses von freier Säure zu vermeiden. Das Seihblech des Wiederherstellungsbehälters muss mit Kokosnussgewebe bedeckt werden. Auf dessen Oberfläche kommt eine 0·15 m hohe Schicht von haselnussgrossen Kokesstückchen, darüber eine 0·10 m hohe Schicht von erbsengrossen Stückchen und schliesslich der Zinkstaub mit ungefähr dem doppelten Gewicht Koke gemischt.

Um z. B. 1000 Röhren von 0·3048 m Länge auf 0·03175 m Breite mit 0,404 kg Zink auf 1 Quadratmeter Oberfläche zu überziehen, so müssen 115·9 kg Zink verbraucht werden, und wenn dasselbe als Zinstaub mit 85% Zinkgehalt genommen wird, so wären 136 kg Zinkstaub mit dem doppelten Gewicht von feinem Koke zu mischen und in die Wiederherstellungsbehälter zu bringen. Die Mischungspfanne, in welcher Zinksulfat hergestellt wird, besteht aus glasiertem Steingut oder aus einem mit Blei ausgelegten Behälter von passender Grösse. Sie ist zu zwei Drittel mit verdünnter Schwefelsäure, die einen Teil Säure auf 10 Teile Wasser enthält, gefüllt. Zinkstaub wird zugefügt und von Zeit zu Zeit umgerührt, bis die Zinksulfatlösung neutral geworden.

Jedes Waschen muss sorgfältig vorgenommen werden; die Gegenstände müssen ebenfalls nach dem Herausnehmen aus dem Verzinkungsbehälter ausgewaschen werden. A.

Neues vom Aluminium. (Die Elektrizität 1899. 9. 200).

In der Schweiz, Nordamerika, Norwegen, Schottland und Frankreich wurden im abgelaufenen

Jahre ca. 8000 t Aluminium elektrolytisch gewonnen. Jetzt gedenkt man auch in Indien dieses Metall herzustellen, da die Wasserkraft dort sehr billig ist; nur der Mangel von Korund hielt seither noch von der Errichtung grosser Fabriken ab.

Nach einem neuen Verfahren von F. D. James und M. B. Fox in Gloucester werden Aluminiumlegierungen hergestellt, indem man zunächst eine homogene Legierung bereitet von Metallen, wie z. B. Kupfer, Nickel, Zink, Kobalt, Mangan und Phosphor oder ähnliche Kombinationen und dann von dieser Legierung 5—25% zu Aluminium zufügt. Am besten bringt man den Phosphor in das geschmolzene Metall oder in das betreffende Metallgemisch, indem man ihn in eine Hülle aus der Legierung oder ähnlichem Metalle einschliesst. Durch das Schmelzen dieser Umhüllung wird der Phosphor allmählich frei gemacht. Die Phosphorzuführung erfolgt ähnlich wie bei der Herstellung von Phosphorbronze.

Ueber eine Verbesserung in der Erzeugung von Aluminiumlegierungen nach W. Parson berichtet die »Chemikerzeitung«: Um eine Legierung von Aluminium mit 0,1—5% Kobalt (je nach gewünschter Härte) zu erzielen, wird das Aluminium in einem geschlossenen Nickeltiegel geschmolzen, etwas Quecksilberchlorid dazu gegeben und das flüssige Metall durch eine Oeffnung im Boden des Tiegels in einen zweiten Tiegel abgelassen, worin sich bereits die erforderliche Menge geschmolzenen Kobalts befindet.

Sollte einmal Aluminium in Zukunft an Stelle des Kupfers für oberirdische elektrische Leitungen benutzt werden, so würde die ganze Aluminiumindustrie selbstredend hierdurch bedeutend gewinnen. Jedenfalls kann Aluminium gegenwärtig nur für oberirdische, nicht isolierte Leiter benutzt werden, da wegen des grösseren Querschnittes, der dem Drahte gegeben werden muss, infolge der geringeren Leitungsfähigkeit dem Kupfer gegenüber, mehr Isoliermaterial verbraucht werden würde. Für Telephonleiter, sowie für Kraftübertragung auf grosse Entfernungen mag es ja ganz geeignet sein, wie es die Einrichtung der Foyers-Fälle in Schottland und zahlreiche in den Vereinigten Staaten zeigen. Ueberall, wo nicht isolierte Leiter verwendet werden können und ein grösserer Spannungsverlust nicht nachteilig ist, ist die Anwendung desselben eine vorteilhafte.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum gleichzeitigen Füllen und und Entleeren neben einander liegender Batteriebehälter. — Wilhelm Decker und Georg v. Struve in Mittweida i. S. — D. P. P. 103 438.

Der in einzelne Zellen geteilte Behälter ist am Boden mit einem Wulst versehen, in welchem ein Küken *c* steckt, das in seiner ganzen Länge mit einer Nut *h* versehen ist. Letztere steht durch Oeffnungen

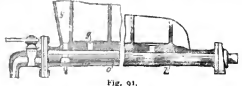


Fig. 91.

g mit den einzelnen Zellen und dem Fülltrichter *y* in Verbindung. Durch die Bohrung *i* kann nach beendeter Füllung der Fülltrichter entleert werden.

Sammlerelektrode. — The Crowdus Akkumulator Syndicate Limited in London. — D. R. P. 103 582.

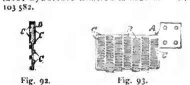


Fig. 92. Fig. 93.

Der Masseträger besteht aus einer Bleiplatte *A* mit Aussparungen *B*. Die stehengebliebenen Stege *C* sind abwechselnd nach der einen bezw. andern Seite ausgebogenen, um die dazwischen liegende wirksame Masse *D* zu halten.

Apparat zur Ozonerzeugung. — Baron Henry Tindal in Amsterdam. — D. R. P. 103 659.

Der Apparat zur Ozonerzeugung mittelst dunkler elektrischer Entladungen ist dadurch gekennzeichnet, dass der eine als halbzylindrige Rinne ausgebildete Entladerpol in Verbindung mit einer Glasscheibe den Führungskanal für das zu ozonisierende Gas bildet. Die Glasscheibe ist zugleich der Träger für die den zweiten Entladerpol bildenden halbkreisförmigen, konzentrisch zu der Rinne angebrachten Metallscheiben.

Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss. — Ernest Bailey, Walter Thomas Hey und George Reeve Coz in York, England. — D. R. P. 103688.

Ein elektrischer Strom, welcher von der Oberfläche des in einem geschlossenen Behälter *A* enthaltenen geschmolzenen Bleies nach einem aus Kohle bestehenden Pol *C* strömt, verflüchtigt das Blei. Durch das Rohr *G* werden die erforderlichen Gase, Wasser-Essigsäuredampf und Kohlensäure, in den Behälter *A* eingeleitet.

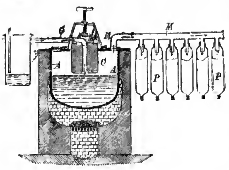


Fig. 94.

Das durch Mischung des Bleidampfes mit dem Gasgemisch sich bildende Bleiweiss wird durch Rohr *M* nach dem Verdichter *P* weitergeleitet.

Selbstverkäufer für Elektrizität. — Francis Maddison Long und Ernest Schattner in Norwich, Grafschaft Norfolk, England. — D. R. P. 103 790.

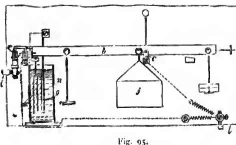


Fig. 95.

Am einen Ende eines bei *c* gelagerten zweiarmigen Münzenhebels *b*, der nach Münzeneinwurf in das Schälchen *j* bei *r s* den Schluss eines Stromkreises bewirkt, ist die eine Elektrode *m* eines im Stromkreis liegenden Voltameters *n* aufgehängt, dessen andere Elektrode *o* fest gelagert ist. Sobald nun beim Stromdurchgang durch das Voltameter infolge Ablagerung oder Entnahme von Metall die Elektrode *m* eine Gewichtsveränderung erfährt, wird der Münzenhebel durch seine Gegengewichte in die Ruhelage zurückgeführt und der Strom selbstthätig wieder bei *r s* unterbrochen.

Verfahren zur Regenerierung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Hoechst a. M. — D. R. P. 103 860.

Um Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege wiederzugewinnen, benutzt man die Lösung eines Chromoxydsalzes in der zugehörigen wässerigen Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure, sowohl als Anoden- wie Kathodenflüssigkeit, abwechselnd in der Weise, dass das aus der jeweils entstandenen Chromsäure nach der Benutzung in der Fabrikation zurückgebildete Chromoxyd nunmehr auf der Kathodenseite, die bisherige Kathodenflüssigkeit auf der Anodenseite Verwendung findet.

Unterlagmasse für Galvanos. — Viggo Hilarius Holm und Werner Landgren in Stockholm. — D. R. P. 103 984.

Die Unterlagmasse für galvanische Niederschläge, wie Druckclichés, wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von Harz, Pech oder dergl., zweckmässig unter Zusatz von Schellack, mit einer ölartigen und zähen Substanz, wie Leinöl, Stearin, Baumöl, Theer, Kautschuk oder dergl., unter Zusatz von Gips, Portland-Cement, gebranntem Thon oder einem ähnlichem Füllmittel.

Die Masse soll zäh sein, sich nicht verziehen und sich gut bearbeiten lassen.

Umlaufender Motor. — R. de Lambilly in Nantes. — D. R. P. 103411.

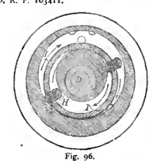


Fig. 96.

In dem zur Treibachse *D* exzentrischen Zylinderraum dreht sich ein Ring *I*, der an zwei entgegengesetzten Seiten Schaufeln *H* trägt, auf welche die treibende Kraft sowohl innerhalb als auch ausserhalb des Ringes wirkt.

Elektrischer Schmelzofen, insbesondere zur Darstellung von Calciumkarbid. — Corydon L. Wilson, Charles Muma, John W. Unger, Henry Sehneckloth, Amos P. Brosius und Joseph C. Kuchel in Holstein, City of Ida, Jowa, V. St. A. — D. R. P. 103587.

Um eine gleichmässige und dabei selbstthätige Zuführung der Rohmaterialien zu ermöglichen, werden aus der Rohmasse (Kohle und Kalk) zylindrische Formstücke gebildet und durch schräg nach unten gerichtete Rohre, die mit der Stromleitung verbunden sind, derartig in den Ofen eingeführt, dass die Formstücke durch ihre Schwere nach unten rutschen und sich mit ihren Enden, zwischen denen der elektrische Lichtbogen spielt, stets berühren.

Einrichtung zur Elektrizitätserzeugung mit Hülfe von magnetische Felder durchfliessenden Flüssigkeitsströmen. — Josef Popper in Wien. — D. R. P. 103706.

Die Anordnung benutzt das an sich bekannte und z. B. in der Zeitschrift für Elektrotechnik, Heft 17, Jahrgang 1898, veröffentlichte Prinzip, Elektrizität dadurch zu erzeugen, dass man einen Flüssigkeitsstrom (tropfbar, gasförmig oder dampfförmig) zwischen Magnetpolen fliessen lässt, wo dann zufolge Faradays Induktionsgesetzen sich ein elektrischer Strom entwickeln muss, der wieder eventuell nach dem Dynamoprinzip benutzt werden kann, die Magnete selbst zu erregen. Um hierbei elektrische Ströme von beliebiger Spannung und Stärke zu erhalten, werden die Flüssigkeitsströme

entweder nach dem Querschnitt oder nach der Länge oder nach beiden Richtungen zugleich in Einzelströme zerlegt und die so erhaltenen Einzelspannungen ent-

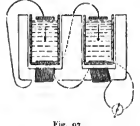


Fig. 97.

sprechend geschaltet. Um hierbei auch Wechselströme erzeugen zu können, müssen die Pole der das Feld erzeugenden Elektromagnete periodisch gewechselt werden.

Scheidewand zwischen Elektrode und Elektrolyt bei Normal-Elementen. — Richard O. Heinrich in Berlin. — D. R. P. 103985.

Die für Normal-Elemente in H-form bestimmte Scheidewand besteht aus einer mit senkrechten Durchbohrungen *e* versehenen Kolbenscheibe. Letztere weist eine tiefe seitliche Nut *f* auf, welche mit Asbest gefüllt ist. Die Scheibe ist mit einer rohrförmigen Kolbenstange *d* versehen, durch deren Höhlung beim Ein-



Fig. 98.

schieben der Scheibe in das Gefäss die Luft entweicht. Das obere Ende der Stange *d* reicht in die das Gefäss abschliessende Vergussmasse *g* hinein, wodurch die Scheidewand sicher festgelegt ist.

ALLGEMEINES.

Elektrizitätsautomaten. In einer Versammlung der Petersburger Elektrotechnischen Gesellschaft führte der russische Elektrotechniker B. Lassarew einen von ihm konstruirten Automaten zur Abgabe bestimmt bemessener Elektrizitätsmengen vor. Dieser Automat soll ebensowohl dem Bedürfnis des Publikums, das stets über die von ihm bezogenen Elektrizitätsmengen und über die ihm daraus entstehenden Kosten orientiert zu sein wünscht, Genüge leisten, als auch andererseits der Elektrizitätsgesellschaft Schutz gewähren gegen den Missbrauch des Stromes seitens der Konsumenten desselben. Den ersten Teil der Aufgabe löst der Automat in der Weise, dass der Apparat mit drei Oeffnungen versehen ist, zum Einwurf von scheibenförmigen Marken für den Wert von 25, resp. 50 und 100 Kopeken (1 Rubel); durch das Niedersinken der Marken tritt der elektrische Strom für die dem markierten Werte der Einwurfsscheibe entsprechende Zeitdauer in Thätigkeit und schaltet sich nach Ablauf dieser Zeit ohne weiteres Zuthun von selbst wieder aus. Bedarf der Konsument des Stromes dann noch weiter, so muss eine neue Wertmarke eingeworfen werden u. s. w. Der Apparat ist ausserdem mit einem Zifferblatt versehen, dessen Zeiger stets die verbrauchte Elektrizitätsmenge nach Ampere anzeigt, nebst dem Kostenpreis dieses Quantums. Die Lieferantin des Stromes, die Elektrizitätsgesellschaft unter deren Verschluss die „Kasse" des Automaten, d. h. das Behältnis der in den Apparat eingeworfenen Wertmarken sich befindet, hat andererseits an dieser letzteren stets ein bequemes Mittel zur sofortigen jederzeitigen Feststellung der verbrauchten Elektrizitätsmenge. Wird in den Apparat nicht die für ihn bestimmte und genau auf ihn berechnete Marke, sondern irgend ein anderer Gegenstand eingeworfen, so funktioniert er nicht. Nach Angabe des Vortragenden würde dieser Automat, bei Herstellung in grosser Zahl, zum Preise von 15 bis 20 Rubel, (30—40 Mark) geliefert werden können.

Ein anderer Elektrizitäts-Automat wird von der englischen Firma Schattner & Co. in Timberhill, Norwich, in den Handel gebracht. Der von Long-Schattner erfundene Apparat, genannt Prepayment-Meter, hat sich nach den englischen Fachblättern in jeder Hinsicht gut bewährt. Die Automaten werden für 3 Pence, 6 Pence und 1 Schilling Silberstücke eingerichtet, und messen ganz genau das für den eingeworfenen Betrag zu liefernde Quantum Elektrizität. Sie sind so konstruiert, dass das mit dem Strom erzeugte Licht nicht erlischt, wenn rechtzeitig ein neues Geldstück hineingeworfen wird.

Elektrisches Gerben. G. D. Burton benutzt laut »Chem.-Ztg.« die Elektrizität zum Enthaaren und Gerben der Häute, sowie zur Herstellung der Gerbflüssigkeit. Das Enthaaren geschieht in der gewöhnlichen Mischung von Leimlösung und Arsenik, die durch ein Schaufelrad in fortwährender Bewegung gehalten wird. Zwischen den Blei- und Kohleelektroden geht ein Strom von geringer Dichte während 15—20 Minuten hindurch und dann etwa ebenso lange in entgegengesetzter Richtung. Je nach der Beschaffenheit der Häute kann es auch 1—1½ Stunden dauern, bis das Haar genügend gelöst ist. Auf einem in der Flüssigkeit so aufgestellten durchlöcherten Brette, dass auch unter ihm sich Flüssigkeit befindet, liegen die Häute, deren Enthaarung bei dem gewöhnlichen Verfahren 10 Tage bis 3 Wochen erfordern würde. Die enthaarten Häute kommen in die 2- bis 18 proz. Gerbflüssigkeit und werden in ihr einem Strome von 6—220 V. Klemmenspannung, je nach ihrer Natur, ausgesetzt. In einer aus Rinde gewonnenen Lauge bleiben Kuhhäute 12 Tage, Kalbshäute 1½—3 Tage,

bis sie gar sind. Zur Herstellung der Lauge werden die in Säcken enthaltenen Rindenstücke in der lösenden Flüssigkeit bis zur Siedehitze erwärmt und während 30 Min. einem genügend starken Strome ausgesetzt. Bei dem gewöhnlichen Verfahren wird für diesen Vorgang ein Zeitraum von etwa 3 Wochen erforderlich.

Russische Erfinder. Es ist wenig bekannt, dass man in Russland (wie der »Russisch-Deutsche Bote« mittheilt) in Bezug auf einige der wichtigsten Erfindungen und Entdeckungen die Prioritätsansprüche der Deutschen und Engländer bestreitet — ob nicht mindestens teilweise mit Recht, muss an dieser Stelle naturgemäss unentschieden und der Wissenschaft zur Entscheidung überlassen bleiben.

Jedes Lehrbuch der Physik besagt, dass die erste Dampfmaschine, die wirklich diesen Namen verdiente, im Jahre 1768 von dem Engländer James Watt gebaut wurde. In russischen Zeitschriften lesen wir dagegen, dass bereits 1760 der russische Techniker Polsunow eine durchaus brauchbare Dampfmaschine hergestellt und in Betrieb gesetzt hat.

Der geniale Naturforscher Julius Robert Mayer, Arzt in Heilbronn (Württemberg) stellte in der Abhandlung »Bemerkungen über die Kräfte in der unbelebten Natur«, die er 1842 in Liebig's »Annalen« veröffentlichte, das Gesetz von der Erhaltung der Kraft auf, das der gesamten heutigen Naturwissenschaft zu Grunde liegt. Nach der Ansicht vieler Russen hat der bedeutende russische Dichter, Sprach- und Naturforscher Michail Wassiljewitsch Lomonossow, der 1765 starb, in seinen physikalischen Schriften bereits im wesentlichen die Gedanken ausgesprochen, die in ihrer konsequenten Weiterentwickelung zu dem Mayerschen Gesetz führen mussten. Man kann in Russland sogar gelegentlich der Auffassung begegnen, dass Lomonossow der eigentliche Entdecker des erwähnten Grundgesetzes der Physik sei.

Der starke Zuckergehalt der Runkelrübe wurde 1747 durch den deutschen Chemiker Marggraf entdeckt, die erste Rübenzuckerfabrik auf dem Gute Kunern in Niederschlesien 1801 durch den deutschen Chemiker Achard errichtet. In der Zwischenzeit hatten die deutschen Chemiker Nöldechen, Lampadius und Schaap verschiedene Verfahren zur Gewinnung des Rübenzuckers erfunden. Neuerdings wird nun russischerseits für den Deutschrussen Windheim, der an der Moskauer Universität Laborant war, insofern ein Mitanspruch an der Erfindung des Rübenzuckers geltend gemacht, als Windheim im Jahre 1798 dem Kaiser Paul I. eine Methode zur Herstellung von Zucker aus Rüben unterbreitet hat. Auf Befehl des Kaisers wurde die Erfindung einer Prüfung durch das Medizinalkollegium unterworfen, deren Ergebnis in einem Gutachten des Kollegiums-Präsidenten Baron Wassiljew bestand, worin der Rübenzucker als gesundheitsschädlich erklärt wurde. Damit war eine weitere Ausnutzung der Windheim'schen Entdeckung ausgeschlossen, während man in Deutschland und in West-Europa überhaupt an der Rübenzucker-Industrie rüstig weiterarbeitete.

Es würde immerhin von Interesse sein, in allen drei Fällen den genauen Sachverhalt einwandsfrei festzustellen.

Die Dichtung erfolgt selbstthätig, bedarf also keiner Wartung. Ebenso vollzieht sich die Oelung selbstthätig und höchst sparsam.

Die Packung steht selbst bei hohem Atmosphärendruck und bei grosser Dampfüberhitzung.

Die Eigenheit des Materials gestattet die Packung auch in den kleinsten Stopfbuchsen, in denen bisher Metallpackungen nur sehr schwer anzubringen waren, leicht und mit Erfolg anzuwenden.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A., Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1900. Mit einer Beilage. Zirka 57 Bogen stark. IV. Jahrgang. Berlin 1900. Fischers technolog. Verlag, M. Krayn. Preis M. 5.—.

Der Kalender erscheint nunmehr im vierten Jahrgange und die allgemeine Anerkennung, welche die drei vorhergegangenen Auflagen gefunden haben, lieferte den deutlichen Beweis, dass derselbe einem wirklichen Bedürfnis Rechnung trägt, sie liefern aber auch den ferneren Beweis, dass die ganze Anordnung und die Grundsätze, nach welchen dieses Handbuch abgefasst wurde, richtige waren.

Es ist nicht gut thunlich, die Verbesserungen der Neuauflage alle aufzuführen, denn dieselben erstrecken sich auf eine ganze Anzahl von Kapiteln. Ueberall da, wo während des Jahres 1899 die Litteratur Neues und Brauchbares brachte, wurde dieses berücksichtigt. Die Tabellen selbst wurden genau revidiert und ergänzt. Manche Kapitel erfuhren eine bedeutende Vergrösserung. Da auch die »Deutsche Chemische Gesellschaft« nunmehr die Atomgewichte zu revidieren für gut befunden hat, so war der Verf. genötigt, nunmehr mehrere Atomgewichtstabellen zu geben. Im Kapitel »Technische Elektrolyse« sind eine Anzahl neue Berechnungen angefügt. Trotzdem wurden auch die alten weiter stehen belassen, da dieselben für Rentabilitätsberechnungen und die bei solchen zu berücksichtigenden Punkte wertvolle Unterlagen darstellen, wenn auch die Zahlen für die Preise selbst sich natürlich im Laufe der Zeiten geändert haben.

Ebenso wie der Hauptteil wurde auch die Beilage allen Fortschritten entsprechend bearbeitet und in einer Anzahl von Abschnitten durch Hinzufügung neuer Daten vergrössert. Manche Kapitel, wie die »Patentgesetze«, die »Postgebühren«, erfuhren eine durchgehende Neubearbeitung.

Der Verlag hat sich, wie in früheren Jahren, so auch diesmal bemüht, dem Kalender eine würdige äussere Ausstattung zu verleihen, und so wollen wir wünschen, dass der neuen Auflage derselbe Erfolg zu Teil werden möge, wie ihren Vorgängerinnen.

Ostwald, W., Grundriss der allgemeinen Chemie. Mit 57 Textfiguren. Dritte, umgearbeitete Aufl. Leipzig 1899. Verlag von Wilhelm Engelmann. Preis 16.—. Geb. M. 17,20.—.

Ostwalds Grundriss der allgemeinen Chemie gehört zu den klassischen Werken der Wissenschaft; die nunmehr vorliegende dritte Auflage hat den Fortschritten in der allgemeinen Chemie in der Weise Rechnung getragen, dass zwar die bewährte Anordnung des Stoffes im allgemeinen beibehalten wurde, dass hingegen der Inhalt vielfach eine ganz neue Gestaltung erfuhr. Auf diese Weise ist es gelungen, ein Werk zu schaffen, das jedem Fachgenossen beim Studium der allgemeinen Chemie ein zuverlässiger Führer sein wird. Insbesondere dem Anfänger wird durch die Klarheit der Sprache und die wundervoll instruktive Art der

Darstellung das Studium sehr erleichtert werden. Der Inhalt selbst erstreckt sich in elf Büchern über alle Kapitel der allgemeinen Chemie, deren jedes ein für sich vollkommen abgeschlossenes Ganzes bildet.

Die Elektrizität, ihre Erzeugung, praktische Verwendung und Messung. Für Jedermann verständlich dargestellt von Dir. Dr. Wiesengrund und Prof. Dr. Russner. 4. Aufl. (11. bis 13. Tausend), 54 Abbildungen. Preis M. 1.—. (Verlag von H. Bechhold, Frankfurt a. M.)

Stoltenberg, N. Th., Elektrische Maasseinheiten in reichsgesetzlicher Fassung, wissenschaftlicher Begründung und technischer Anwendung gemeinfasslich dargestellt. Mit Abbildungen. Verlag von Genschel und Müller, Hamburg. Preis 50 Pf.

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 38. Jahrgang. 1899. Erstes Halbjahr, Erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1899. R. Gaertners Verlagsbuchhandlung, Hermann Heyfelder.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. A. 6041. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolkarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern; Zus. z. Pat. 100234. — Anilinoel-Fabrik A. Wülfing, Elberfeld.

Kl. 12. D. 8065. Elektrolytischer Apparat mit doppelpoligen Elektroden. — Dr. Richard Rösel, Wiesbaden, Rheinstr. 43.

Kl. 12. B. 23987. Verfahren zur Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 21. Sch. 13022. Verfahren zur Lösung der nach dem Patente 93068 zusammengeschmolzenen Teile einer Glasbirne für Glühlampen; Zus. z. Pat. 93068. — Paul Scharf, Berlin, Alexanderstr. 27a.

Kl. 21. Sch. 13764. Elektrischer Glühkörper. — Paul Scharf, Berlin, Alexanderstr. 27.

Kl. 21. M. 15919 Sekundärelement. — Titus Ritter von Michalowski, Krakau; Vertr.: C. v. Ossowski, Berlin, Potsdamerstr. 3.

Kl. 21. M. 16775. Stromverbrauchszeitmesser für verschiedenen Tarif; Zus. z. Pat. 102495. — Dr. Oskar May, Frankfurt a. M., Hermannstr. 30.

Kl. 21. P. 10205. Sammlerelektrode. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co., Hamburg, Fehlandstr. 19h.

Kl. 21. H. 21655. Stromzuführung bei elektrischen Messgeräten mit beweglicher Spule. — G. Hummel, München, Häberlstr. 13/0.

Kl. 21. N. 4789. Zellenschalter mit Signalvorrichtung. — Nottebohm & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21. Z. 2444. Schalter mit elektromagnetischem Hilfsschaltwerk zur Verlegung der Funkenstrecke. — Thorsten von Zweigbergk, Cleveland, Ohio, V. St. A.

Kl. 21. U. 1445. Elektrizitätszähler für verschiedene von der Zentrale aus einstellbare Stromtarife. — Union Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Dorotheenstr. 43/44.

Kl. 21. H. 20396. Sammlerelektrode. — Franz Heimel, Wien, Dampfschiffstr. 16o.

Kl. 21. J. 5175. Primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen. — Ernst Waldemar Jungner, Stockholm.

Kl. 21. W. 14819. Trockenelement mit Eisenchlorid als Depolarisator. — Anton Witzel, Wiesbaden.

Kl. 26. 12551. Verfahren zur Herstellung von Erdglühkörpern mit Hilfe der Elektrolyse. — Rudolf Langhans, Berlin, An der Stadtbahn 6.

Kl. 21. S. 11916. Galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassendem Verschluss. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21. H. 21275. Batteriestromschliesser für Messbrücken. — George Tilden Hanchett & Frederick Britton Sage, Hackensack, Bergen, New Jersey, V. St. A.

Erteilungen.

Kl. 12. 106226. Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate. — Société Anonyme l'Oxhydrique, Brüssel; Vertr.: A. du Bois-Reymond u. Max Wagner, Berlin, Schiffbauerdamm 29a.

Kl. 12. 106499. Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma für elektrolytische Apparate. — M. Hazard-Flamand, Boulogne-sur-Seine, Frankr.; Vertr.: Maximilian Mintz, Berlin, Unter den Linden 11.

Kl. 12. 106514. Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen; Zus. z. Pat. 96400. — Dr. M. Otto, Neuilly, Seine; Vertr.: W. J. E. Koch, Hamburg.

Kl. 21. 105907. Elektromagnet mit federnd gelagertem Schlussstück. — Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21. 105938. Einrichtung zur Erzeugung hochgespannten Gleichstromes. — Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21. 105941. Amperestundenzähler; Zus. z. Pat. 103476. — C. Liebenow, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21. 105944. Wickelungsweise für Gleichstromanker. — Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21. 106155. Verfahren zur Verbindung der Leiter in Widerstandsapparaten mit elektrischer Lötung. — J. Burke, Berlin, Oudenarderstr. 23/24.

Kl. 21. 106231. Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle. — J. L. Dobell, Harlesden; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstrasse 32.

Kl. 21. 106232. Polklemme für elektrische Batterien. — Sächsische Akkumulatorenwerke Aktien-Gesellschaft, Dresden.

Kl. 21. 106233. Verfahren zur Herstellung von positiven Masseplatten für Stromsammler. — Dr. H. Strecker, Köln, Friesenpl. 9.

Kl. 21. 106234. Montierung von Thermoelementen für Messzwecke. — Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21. 106419. Augenblicksschalter mit in der Grundplatte liegenden konzentrischen Kronrädern. — Aktiengesellschaft Mix & Genest, Berlin, Bülowstr. 67.

Kl. 21. 106423. Induktionsmessgerät für Drehstrom. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormal Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21. 106424. Elektrischer Widerstand; Zus. z. Pat. 102339. — P. Franck, Nürnberg.

Kl. 21. 106445. Verfahren zur Verhinderung des Zerstäubens elektrischer Glühkörper. — Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21. 106446. Isoliermasse. — C. Jung, A. Brecher u. A. Kittel, Wien; Vertr.: R. Schmehlik, Berlin, Luisenstr. 47.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12. 119398. Ozon-Apparat für dunkle Entladung mit durchgeführten metallisch gefüllten Röhrchen. — Franz Hugershoff, Leipzig, Karolinenstr. 13.

Kl. 12. 119399. Ozon-Apparat für dunkle Entladung mit strahlenförmig eingeführten metallischen Entladern. — Franz Hugershoff, Leipzig, Karolinenstrasse 13.

Kl. 12. 119400. Ozon-Apparat für helle Entladung aus durchsichtiger erweiterter Röhre mit eingeführten Funkenbildnern. — Franz Hugershoff, Leipzig, Karolinenstr. 13.

Kl. 21. 119558. Zur Herstellung von doppelseitigen Gitterrahmen für Akkumulatorplatten dienender Formkasten mit dreiteiligem Kern, bei welchem die beiden äusseren Kernplatten die Vertiefungen für die Bildung der Gitterstäbe besitzen. — Allan & Adamson Limited, London.

Kl. 21. 119411. Geschlossenes Element, bei welchem die über dem Elektrolyt sich ansammelnden Gase immer durch mindestens eine von mehreren Röhren entweichen können. — C. A. Vogler & M. E. Vogler, Bulleritz bei Schwepnitz i. S.

Kl. 21. 119669. Aus einem Stück gefertigter, doppelseitiger Gitterrahmen für Akkumulatorplatten, dessen Gitterstäbe nach aussen flach und nach innen rund gestaltet sind. — Allan & Adamson Limited, London.

Kl. 21. 120010. Vertikalgalvanometer nach D. R.-P. 103007 mit rechtwinkliger Windung. — Dr. Paul Spies, Charlottenburg, Göthestr. 86.

Kl. 21. 119691. Isolierklemme, bei welcher durch Festschrauben des gewölbten Deckels die von der Klemme gehaltene Drahtleitung straff gespannt wird. — Willy Schilling, Suhl.

Kl. 21. 120307. Unverwechselbare Schmelzsicherung mit durchbohrtem Ringkörper zum Durchstecken des zapfenförmigen Mittelkontaktes. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21. 120309. Doppelpoliges Sicherungselement für Verteilungssicherungen elektrischer Anlagen, bei welchem die Schmelzstreifen parallel zu einander und senkrecht zur Richtung der Hauptleitungen bezw. Verteilungsschienen angeordnet sind. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21. 120332. Biegsames Glasfadengewebe als Scheidewand in galvanischen Elementen. — A. E. Hodgson, Halifax.

Kl. 21. 120386. Sammelbatterie mit trogförmigen, über einander gestellten und die Erregerflüssigkeit aufnehmenden Doppel-Elektroden, bei welchen die wirksame Masse innerhalb den Boden spiralförmig umziehender Rinnen liegt, die durch die konzentrisch sickzackförmige Gestaltung des Bodens gebildet sind. — Alberto Tribelhorn, Buenos-Ayres.

Kl. 21. 120387. Sammelbatterie mit über einander gestellten, trogförmigen und die Erregerflüssigkeit aufnehmenden zweipoligen Elektroden, bei welchen die wirksame Masse innerhalb den Boden spiralförmig umziehender Rinnen liegt, die durch an die Bodenplatte angegossene Rippen gebildet sind. — Alberto Tribelhorn, Buenos-Ayres.

Kl. 21. 120338. Zeitstromschliesser mit zwei oder mehreren, zeigerartig auf dem Zifferblatt beweglichen Stromzuführungskontakten und Stromabnahmefeder unter dem Stundenzeiger. — Dr. Franz Kuhlo, Berlin, Steinmetzstr. 31.

Kl. 21. 120535. Zeitstromschlussvorrichtung aus Kontaktuhr und einem Schalter, dessen Achse zur Schliessung und Oeffnung des Lampenstroms durch Elektromagnete in Drehung versetzt wird, welche durch das Uhrwerk der Kontaktuhr in kurzen Zeitintervallen kurz geschlossen werden. — Dr. Franz Kuhlo und Paul Firchow, Berlin, Steinmetzstr. 31.

IN EIGENER SACHE.

Der Vorstand der »Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft«, deren Organ die »Zeitschrift für Elektrochemie« ist, hat die Liebenswürdigkeit gehabt, an eine Anzahl von Herren, welche uns s. Zt. ihre Unterstützung und Mitarbeiterschaft zugesagt hatten, ein Schreiben zu richten, in welchem diesen Herren nahegelegt wurde, ihre Zusage zurückzuziehen.

Dieses Vorgehen dürfte schon deshalb das allerweiteste Interesse beanspruchen, weil es in wissenschaftlichen Kreisen wohl einzig dasteht und weil es mit den Zielen und Zwecken einer Gesellschaft, welche die »Pflege der Wissenschaft« auf ihre Fahnen geschrieben hat, sich schwerlich vereinigen lassen dürfte.

Indem wir dafür Sorge tragen werden, dass auch die allerweitesten Kreise von dieser neuesten Methode zur Stütze wissenschaftlicher Gesellschaften und Zeitschriften Kenntnis erhalten und uns vorbehalten, an anderer Stelle ausführlich auf diese Angelegenheit und noch einiges Andre zurückzukommen, bringen wir heute lediglich die geschehene Thatsache zur Kenntnis unserer Leser und freuen uns, dass wir den Herren vom Vorstand der »Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft« ein Dorn im Auge sind — für uns der schönste Erfolg!

Den Herren vom Vorstand der »Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft« aber die Versicherung, dass unsere Zeitschrift seit ihrer Gründung nach jeder Richtung hin einen recht zufriedenstellenden Aufschwung und Fortschritt nimmt, **trotz Allem!**

Redaktion und Verlag der „Elektrochemischen Zeitschrift".

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. **Heft 9.** **1. Dezember 1899.**

ÜBER DIE VERHINDERUNG DES KURZSCHLUSSES IN DEN AKKUMULATOREN-BATTERIEN.

Von *H. Bornträger.*

Bekanntlich setzt jeder Akkumulator irgend welcher Konstruktion durch Abfallen des Bleisuperoxyds, das späterhin durch die Schwefelsäure zum Teil in Bleisulfat übergeht, einen Schlamm ab, der von Zeit zu Zeit aus den Elementen entfernt werden muss, da sonst, falls derselbe sich den Polplatten nähert, ein Kurzschluss unvermeidlich ist.

Oskar Helmes aus Hildesheim hat in seinem Patente eine sehr sinnreiche Vorkehrung angebracht, dadurch, dass er die einzelnen positiven Platten mit sogenannten durchlöcherten Schloten versieht, aus denen der Wasserstoff entweichen kann, während das Superoxyd in den Schlammfängern bleibt. Diese Schlammfänger erstrecken sich in einer Platte aus Hartgummi über die ganze positive Platte. Ich würde empfehlen, dieselben zum Ausziehen einzurichten, ähnlich einer Schublade, und zwar von unten nach oben, um das Auseinandernehmen des Elementes ganz und gar zu ersparen. Auf alle Fälle müssen die Akkumulatoren-Batterien so eingerichtet sein, dass man sie reinigen kann, ohne sie ausser Betrieb zu stellen, d. h. sie auseinander zu nehmen.

Dieses erreicht man am besten auf folgende Weise, falls man das Patent Oskar Helmes nicht anbringen will: Man setzt die Batterie aus lauter Glas- oder Gummikästen zusammen, die am Boden nach einer Seite hin etwas Gefälle haben, das am Ende ein grosses Loch besitzt (s. Fig. 99.)

Bei A befindet sich das Loch samt einem Stützen G, der durch einen Stopfen resp. Hahn verschlossen werden kann.

Wenn man nun alle 2—3 Wochen den Stützen öffnet und gleichzeitig mit einem isolierten Stabe (s. Fig. 100), der oben isoliert ist und unten ein Kratzeisen besitzt, wie es die Bleilöter haben, um das Blei abzuschaben, unter den Platten herfährt, so gelingt es mit Leichtigkeit, selbst den grössten Akkumulator binnen wenigen Minuten zu reinigen, ohne ihn erst abzustellen, zu entleeren und dann von neuem zu füllen. Das Kratzeisen kann mit Leichtigkeit an einem Ende des Kastens angesetzt und unter den Platten hingeführt werden, und der Schlamm so beseitigt werden, ohne jede Gefahr und ohne Ausschaltung des Elementes.

Bekanntlich sammeln sich auch in dem Schlamm die ganzen Unreinlichkeiten des Bleies und der Säure, mit Ausnahme des Eisens, an, sodass eine regelmässige Ent-

fernung des Schlammes unbedingt erforderlich ist.

Die meisten Unglücksfälle und Störungen im Akkumulatoren-Betriebe sind lediglich auf Unsauberkeit in den Elementen zurückzuführen.

Entweder ist die Säure zu alt, d. h. zu stark verunreinigt, oder zu schwach geworden, oder die Polverbindungen sind nicht leitend genug, d. h. unrein, oder der Schlamm hat eine solche Höhe erreicht, dass eben Kurzschluss stattfindet.

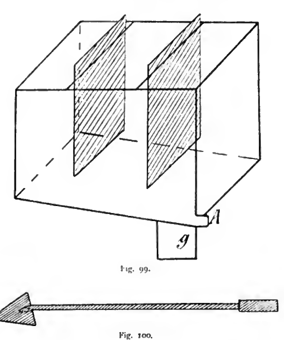


Fig. 99.

Fig. 100.

Daher möge sich jeder Elektrotechniker zum Wahlspruch nehmen:

Reine Schwefelsäure, — 22° Ré.
Reines Wasser,
Reines Blei,
Reines Bleisuperoxyd,
Reines Kupfer.

Dann wird auch Alles richtig funktionieren.

Hannover, im Oktober 1899.

DIE MECHANIK DER ATOME.

Von *Dr. Gustav Platner.*

In den folgenden Erörterungen habe ich versucht, die Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie, wie sie in erster Linie von Clausius begründet wurde, für die Mechanik der Atome und Moleküle besonders mit Rücksicht auf die chemischen Prozesse weiter nutzbar zu machen. Die Berechtigung hierzu folgt ohne weiteres aus der Fruchtbarkeit und der vielfachen Bestätigung, welche diese Theorie erfahren hat, sodass an ihrer Richtigkeit kaum noch ein Zweifel bestehen kann. Wenn dabei mathematischen Deduktionen ein

breiterer Raum gegeben wurde, so habe ich mich hierzu in der Erwartung veranlasst gesehen, dass die Autorität eines Gauss, Clausius und Anderer dazu beitragen möchte, etwaigen Bedenken eher zu begegnen.

Eine jede Kraft ist aus zwei Komponenten zusammengesetzt, welche man als Intensitäts- und Kapazitätsfaktor bezeichnet. Für die Elektrizität ist die Spannung der Intensitäts-, die Stromstärke der Kapazitätsfaktor. Erst ihr Produkt (Volt mal Ampère) giebt das Mass der Kraft. Ebenso ist für die Wärme die Temperatur der Intensitäts- die spez. Wärme oder Wärmekapazität der Kapazitätsfaktor. Für eine Wasserkraft endlich, welche den anschaulichsten Begriff liefert, ist der Intensitätsfaktor der Druck oder das Gefälle, der Kapazitätsfaktor die Wassermenge.

In diesem Produkt ist es nun unmöglich, den einen Faktor auf Kosten des anderen zu vergrössern. Wenn $i \cdot k = U$ ist, so ist auch $\frac{1}{n} i \cdot n \cdot k = U$ und $n i \cdot k \cdot \frac{1}{n} = U$. Für die Elektrizität speziell wird dieser Vorgang als Transformation bezeichnet. Solange man nicht weiss, ob derartige Transformationen nicht auch bei molekularen Prozessen eine Rolle spielen, ist es nicht angängig, ihre Möglichkeit z. B. bei elektrolytischen Prozessen einfach zu ignorieren, wie es vielfach geschieht.

Es ist leicht möglich, einen bestimmten Teil einer Kraft zum grössten Teil auf Kosten eines Faktors, z. B. ihrer Kapazität, zu verbrauchen. Angenommen, die Kraftquelle bestehe in einem Wasserreservoir und einer Leitung von bestimmter Druckhöhe, so kann man unschwer den Behälter durch eine Scheidewand teilen und nur einen Teil entleeren, für den Rest steht dann die Druckkraft fast unvermindert noch zur Verfügung.

Verwandelt man Wasser von 0° in Eis von 0°, so wird eine Wärmemenge von fast 80 Cal dabei gewonnen. Die äussere Arbeit ist im Verhältnis so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Es liegt nahe daran, zu denken, dass hier auch Kraft auf Kosten der Kapazität gewonnen ist, und in der That ist die Wärmekapazität des Eises nur halb so gross als die des Wassers. Indessen ist es nicht angängig, hier ohne weiteres zu generalisieren. Es könnte die Wärme dadurch gewonnen sein, dass eine andre Energie in solche verwandelt würde. Im Grunde genommen ist es freilich nur durch die Fassung des Begriffs Wärmekapazität begründet, wenn hier ein wesentlicher Unterschied gemacht werden muss.

Die Umformung, welche die Energie überhaupt erleiden kann, besteht zunächst ganz allgemein in dem Uebergang von potentieller in kinetische und umgekehrt. Für deren Berechnung kommt ausser den Gesetzen der theoretischen Mechanik besonders noch der von Green, Gauss und Clausius geschaffene Begriff der Potentialfunktion respektive des Potentials in Betracht, und kann ich nicht umhin, wenn auch nur ganz kurz näher hierauf einzugehen, indem ich im übrigen auf die genaueren Ausführungen der genannten Autoren verweisen muss.

Aus der Mechanik sind folgende Begriffe von Wichtigkeit. Wenn ds der in der Zeit dt zurückgelegte Weg ist, so bezeichnet $\frac{ds}{dt} = v$ die Geschwindigkeit. Ist dv der Zuwachs an Geschwindigkeit in der Zeit dt, so ist $\frac{dv}{dt} = \frac{d^2s}{dt^2} = a$ die Beschleunigung. Ist K die Kraft, welche der Masse m diese Beschleunigung erteilte, so ist: $K = m \cdot a = m \cdot \frac{d^2s}{dt^2}$. Bewegt sich die Masse m mit der Geschwindigkeit v, so ist $\frac{m \cdot v^2}{2}$ das Mass der lebendigen Kraft. Wird die Strecke ds in der Richtung r, welche mit den Koordinaten des Raumes (x, y, z) die Winkel α, β, γ bildet, zurückgelegt, so ist die Geschwindigkeit bestimmt durch die Koordinatengeschwindigkeiten $\frac{dx}{dt} = \cos\alpha \cdot \frac{ds}{dt}$; $\frac{dy}{dt} = \cos\beta \cdot \frac{ds}{dt}$; $\frac{dz}{dt} = \cos\gamma \cdot \frac{ds}{dt}$. Die zugehörigen Beschleunigungen ergeben sich wie oben. Zur Weiterführung dienen die Gleichungen von Lagrange, auf welche ich hier verweisen muss.

Für die Berechnung der Kraft bietet der Begriff der Potentialfunktion eine wesentliche Erleichterung indem er die Vektorengrössen in Skalaren überzuführen ermöglicht.

Ist m die Masse des wirksamen Agens, welches auf den in der Entfernung r befindlichen Punkt p wirkt, sei es anziehend, sei es abstossend, so ist $\mp \frac{m}{r}$ die Potentialfunktion. Ihr Werth besteht darin, dass ihre partiellen Differentiale nach den Koordinaten des Punktes p die Komponenten der wirksamen Kraft ergeben. Bezeichnet man diese mit X, Y, Z, so ist

$$X = \frac{\partial \pm \frac{m}{r}}{\partial x}; \quad Y = \frac{\partial \pm \frac{m}{r}}{\partial y}; \quad Z = \frac{\partial \pm \frac{m}{r}}{\partial z}$$

Der Abstand r wird bei der Berechnung durch die Koordinaten des Punktes $p = x, y, z$ und $m = a, b, c$ ausgedrückt, nämlich $r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$. Besondern Vorteil gewährt die Potentialfunktion, wenn es gilt, die Wirkung mehrerer Mengen wirksamen Agens: m, m', m'', m''' . . . . . . etc. zu berechnen. Es ist nämlich

$$\Sigma \frac{\delta \frac{m}{r}}{\delta x} = \frac{\delta \Sigma \frac{m}{r}}{\delta x}.$$

Ebenso erhalt man beim Uebergang zu einem mit dem Agens stetig gefullten Raum:

$$\frac{\delta \int \frac{d\,m}{r}}{\delta x} = \int \frac{\delta \frac{m}{r}}{\delta x}.$$

Ist das wirksame Agens beiderseits auf einen bestimmten Raum verteilt, so erhält man für die Wirkung des einen auf das andere das Potential: $W = \int V \cdot d\,m'$, respektive $W = \int V' \cdot d\,m$, worin V die Potentialfunktion des einen und m dessen Massenelement, ebenso V' und dm' dieselben Grössen für das andere bezeichnen. Allgemein wird das Potential:

$$W = \iint \frac{d\,m \,.\, d\,m'}{r}.$$

Ist die Aenderung des Potentials

$$d\,W = d \iint \frac{d\,m \cdot d\,m'}{r}$$

und die geleistete Arbeit $= d\,L$, so folgt

$$d\,W = - d\,L.$$

Ist der Wert des Potentials zu Anfang einer Aenderung in der Lage der wirksamen Massen W_1, am Ende derselben W_2, so ist die geleistete Arbeit

$$L = W_1 - W_2.$$

Ausser der Veränderung der gegenseitigen Lage können die wirksamen Massen auch noch eine Aenderung in der Verteilung des wirksamen Agens auf ihnen selbst erleiden. Dieses Potential einer Masse auf sich selbst, das durch etwas abweichende Berechnung nämlich unter Benutzung der Polarkoordinaten berechnet wird, sei für die eine Masse W', für die andere W''. Dann ist die geleistete Arbeit

$$L = (W_1 + W_1' + W_1'') - (W_2 + W_2' + W_2'').$$

Die Indices 1 und 2 bezeichnen wie oben das Potential vor und nach der Veränderung.

Für ein bestimmtes System wirksamer Massen gilt der Satz: das Potential eines Systems auf sich selbst ist die Energie des Systems. Es sei dieses Potential eines Systems auf sich selbst bei einem gegebenen Zustande ΣW_1, wobei ΣW_1 die Summe der Potentiale der einzelnen wirksamen Massen auf sieh selbst und auf einander bezeichnet. Es sollen ferner die Massen, welche als Trager des wirksamen Agens fungieren, eine bestimmte Geschwindigkeit haben, deren lebendige Kraft in Summa $\frac{1}{2} \Sigma m v_1^2$ zu Anfang der Zustandsänderung betragt. Durch alleinige Wirkung der inneren Krafte gehe das Potential über in ΣW_2, die geleistete Arbeit dann $\Sigma W_1 - \Sigma W_2$ ist. Diese muss ganz als lebendige Kraft vorhanden sein, also

$$\Sigma W_1 - \Sigma W_2 = \frac{1}{2} \Sigma m \cdot v_2^2 - \frac{1}{2} \Sigma m \cdot v_1^2$$

oder

$$\Sigma W_1 + \frac{1}{2} \Sigma m \cdot v_1^2 = \Sigma W_2 + \Sigma m \cdot v_2^2.$$

Es bezeichnet nun ΣW die potentielle Energie $\frac{1}{2} \Sigma m \cdot v^2$ die kinetische Energie. Daher gilt der Satz:

In einem System bleibt die Summe von potentieller und kinetischer Energie gleich, vorausgesetzt, dass weder Energie zugeführt, noch abgegeben wird. Unter denselben Bedingungen kann kinetische Energie nur auf Kosten von pontentieller und potentielle nur auf Kosten von kinetischer entstehen.

Leisten die Massen der Anziehung Folge, so leistet das System Arbeit, vermag also kinetische Energie abzugeben, es muss kinetische Energie in das System überführt werden, um die Massen gegen die Anziehung zu bewegen.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist die potentielle Energie eine Funktion der raumlichen Anordnung des Systems. Wird dieselbe geändert, so ist das Resultat, nämlich die gewonnene Arbeit, ganz unabhängig von dem Wege, auf welchem dies geschieht, vielmehr kommt nur der Anfangs- und Endzustand in Betracht. Durch einen Kreisprozess lässt sich also keine Arbeit gewinnen.

Wirkt auf einen Punkt p des Systems eine Kraft K, welche ihn in der Richtung r um die Strecke dr verschiebt, und wird dabei die potentielle Energie W um $- d\,W$ geändert, so ist $K = - \frac{d\,W}{d\,r}$.

Die Richtung der Bewegungstendenz eines Systems ist nun diejenige, in welcher die Abnahme seiner potentiellen Energie am schnellsten erfolgt. »Das System hat die Tendenz, sich auf einer Kurve des steilsten Gefalles seiner potentiellen Energie zu bewegen« (**Drude**). Ein System befindet sich daher im stabilen Gleichgewicht bei derjenigen Konfiguration, bei welcher seine potentielle Energie einen Minimalwert erreicht (Drude).

Ich habe mir nun erlaubt, diese streng mathematisch abgewerteten Sätze, die hinsichtlich der Dimensionen gar keiner Beschränkung unterliegen, auf die Mechanik der Atome anzuwenden, und möchte wissen, was dagegen zu sagen ist. Selbstverstandlich kann ich stichhaltige Gründe und keine allgemeinen Redensarten verlangen

Da der Energie-Inhalt eines Systems von der Verteilung der wirksamen Massen im Raume abhängt und ein Gleichgewichtszustand bei verschiedener Konfiguration möglich ist, so finden die Isomerien eine einfache Erklärung. Es kommt, wie Drude (die Physik des Aethers) ganz richtig bemerkt, nicht darauf an, dass die potentielle Energie ein absolutes Minimum ist, sondern nur, dass bei der Konfiguration G ein relatives Minimum erreicht wird, so dass die potentielle Energie kleiner als bei einer G benachbarten Konfiguration ist.

Wird einem Molekul Energie zugefuhrt, welche auf dessen Bestandteile die Atome ubergeht, so wird, wie schon früher erwähnt, die Attraktion um eine gewisse Strecke d r überwunden, deren Wert ist:

$$d\,r = n \cdot m \cdot n^2 \frac{d\,i}{i}.$$

Dabei wird kinetische in potentielle Energie ubergeführt. Ausserdem wird die lebendige Kraft der Atome um einen gewissen Grad vermehrt, und zwar um

$$\Sigma \frac{m \cdot d\,(n)^2}{2}.$$

Ueber die Bedeutung dieser Ausdrucke habe ich mich in früheren Abhandlungen ausgesprochen.

Es fragt sich nun, unter welchen Umstanden wird die einem Molekül zugeführte Energie den Atomen ubermittelt. Wird eine Bewegung aus einer bestimmten Richtung, z. B. durch Stoss, übertragen, so wird in erster Linie das gerade nächstliegende Atom dieselbe erhalten; die übrigen räumlich davon getrennten Atome werden zunachst nur vermittelst der Attraktion, durch welche sie mit dem getroffenen Atom zusammenhängen, daran teilnehmen, und zwar in der Weise, dass durch Vermehrung des Abstandes kinetische in potentielle Energie übergeht, indem ein Teil der Bewegung sich zu letzterer verbraucht. Diese Steigerung der potentiellen Energie überschreitet wie ein schwingender Körper hierbei den Maximalwert und setzt sich dann wieder in kinetische um, wobei die andern Atome der Bahn des zunächst getroffenen folgen. Bezeichnet wie oben W die potentielle Energie des Moleküls $\frac{1}{2}\Sigma\frac{mv^2}{2}$ seine kinetische, ferner J deren Summe und E die Energie der fortschreitenden Bewegung des gesamten Moleküls als solches, so wird eine zugeführte Bewegung sich in d E und d J spalten derart, dass: $\frac{dE}{dJ} = \frac{k}{f(J)}$ worin k einen Proportionalitatsfaktor bezeichnet, der vom speziellen Fall abhängt, und vielleicht selbst noch variabel ist. Dieser Uebergang vollzieht sich aber nicht glatt, sondern unter Schwankungen um die Gleichgewichtslage. Es folgt daraus, dass die Uebertragung der Bewegung Zeit erfordert. Daraus ergiebt sich ohne Schwierigkeit das Verständnis für das Hindernis, welches mehratomige Moleküle der Fortleitung nicht nur der Wärmebewegung, sondern besonders auch den elektrischen Schwingungen der Atome bereiten.

Eine direkte Mitteilung der Bewegung von einem Atom auf das andre kommt demgegenüber wenig in Betracht, da bei Vermehrung der lebendigen Kraft eines einzelnen Atoms nach einer bestimmten Richtung die sofortige und unmittelbare Wirkung doch stets erst die Störung der Energieverhaltnisse des ganzen Systems ist.

Die Vermehrung der fortschreitenden Bewegung der Moleküle repräsentiert nun die wahre Wärmekapazität nach Clausius, ihr gegenüber steht die zur Disgregation aufgewendete Arbeit, nämlich zur Ueberwindung der Anziehung der Moleküle und zur Vermehrung der innern Energie J derselben. Dazu kommt der Wert der äusseren Arbeit.

Da $J = \frac{1}{2}\Sigma\frac{mv^2}{2} + W$ von der Temperatur abhängt, ebenso wie die fortschreitende Bewegung der Moleküle, so folgt, dass in der van der Wallsschen Gleichung $p = \frac{\frac{1}{3}N \cdot m \cdot n^2}{V - b} - \frac{a}{V_2}$ die Konstanten a und b für die Molekularattraktion und die Grösse der Wirkungssphäre der Moleküle mit der Temperatur sich andern müssen, was mit der Erfahrung völlig übereinstimmt.

Der Gleichgewichtszustand des Systems eines komplizierten Moleküls ist eben nur dadurch bedingt, dass in jedem Moment genau so viel Energie von demselben aufgenommen, wie abgegeben wird, ist also bei jeder Temperatur ein anderer.

Die von mir gegebene Gleichung $\frac{dE}{dJ} = \frac{k}{f(J)}$ ist leider nur ein Annäherungs-

wert, da die mechanischen Vorstellungen, auf welche dieselbe sich stützt, nur allgemeiner Natur sein können. Ich hoffe aber, mit der Zeit noch einen besseren Ausdruck aufstellen zu können. Die Integration würde, wenn man einfach J setzte, zur logarithmischen, also einer stetigen Funktion führen, während für den Schmelzpunkt wenigstens bei komplizierten Molekülen sicher eine Unstetigkeit zu erwarten ist. Aber auch bei einatomigen Molekülen, in welcher Beziehung bisher nur für das Quecksilber genügend genaue und ausgedehnte Beobachtungen vorliegen, sind die Verhältnisse keineswegs einfacher, da die Resultate darauf hinweisen, dass auch ihnen, eine wenn auch geringe innere Energie zukommt. Die Annahme einer weiteren Zusammensetzung der Atome ist demnach nicht nur eine philosophische Forderung (Fechner), sondern wird auch durch physikalische Thatsachen gestützt.

Im allgemeinen muss notwendig eine Abnahme der inneren Energie der Moleküle eine Abnahme der spezifischen Wärme zur Folge haben. Ich erinnere an das Verhalten des Eises beim Schmelzen gegenüber den Metallen. Eine Aenderung der inneren Energie findet nun aber auch bei den chemischen Prozessen statt, und zwar deshalb, weil in der Formel $\frac{dE}{dJ} = \frac{k}{f(J)}$ der konstante Faktor k sich ändert, welcher ausdrückt, in wie weit das Verhältnis von fortschreitender Bewegung der Moleküle und innerer Energie von der Konfiguration des Systems, also der Zusammensetzung aus verschiedenartigen Atomen abhängt. Da bei derartigen Umsetzungen der Satz berücksichtigt werden muss, dass die potentielle Energie einem Minimum zustrebt (Drude), so wird im allgemeinen E grösser, J kleiner werden, das heisst Wärme entwickelt werden, worin der Berthelot'sche Grundsatz seine Erklärung findet. Es ist ein Gleichgewichtszustand aber auch denkbar, ohne dass dieser eintritt, da nicht nur die Beziehungen der Atome im Moleküle zu berücksichtigen sind, sondern auch das Verhältnis der Moleküle zu einander.

Das sog. Kopp'sche Gesetz, welches besagt, dass die spez. Wärme einer chemischen Verbindung gleich der Summe der spez. Wärmen ihrer Bestandteile ist, kann daher nicht streng richtig sein und ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, auch nur annähernd gültig. Die Uebereinstimmung ist zudem auch häufig eine künstlich herbeigeführte. Zunächst wird oft die spez. Wärme der Atome mit dem Werte zu Grunde gelegt, welchen sie in den Verbindungen hat, sodann wird aus den mit dem Aggregatzustand und der Temperatur variierenden Werten derjenige herausgesucht, der am besten passt, ohne dass die Berechtigung hierzu nachgewiesen wäre. In gleicher Weise hat man versucht, dem Gesetz von Dulong und Petit zu einer allgemeinen Gültigkeit zu verhelfen.

Von viel grösserer Wichtigkeit als derartige misslungene Versuche ist aber die Frage, warum diesen Gesetzen keine allgemeine Gültigkeit zukommt. Einigermassen genau ist das Gesetz von Dulong und Petit nur für die Metalle. Diese besitzen aber nachgewiesener Massen einatomige Moleküle, wenigstens in der überwiegenden Mehrzahl. Dann ist aber das Gesetz von Dulong und Petit eine notwendige Konsequenz des Prinzips der wahren Wärmekapazität von Clausius. Für diejenigen Elemente, welche mehratomige Moleküle besitzen, braucht es nicht zu gelten und ist in der That auch nur teilweise und bis zu einem gewissen Grade gültig.

Die Abnahme der spez. Wärme bei Abnahme der innern Energie (J) ist nun von zwei Momenten bedingt. Einmal kommt nur die relative Abnahme von J in Betracht, wäre dies nicht der Fall, so liessen sich regelmässige Beziehungen zwischen Verbindungswärme und spez. Wärme herstellen, was nicht der Fall ist, sodann ist in der Gleichung $\frac{dE}{dJ} = \frac{k}{f(J)}$ der Faktor k, welcher die Abhängigkeit von der Konfiguration ausdrückt, zu berücksichtigen. Wären diese Grössen genau bekannt, so liesse sich aus der Aenderung der spezifischen Wärme einer chemischen Verbindung und der Wärmetönung der Gehalt an absoluter Energie berechnen.

Ich will diese etwas schwierigen Fragen an einem Beispiel erläutern. Bei den Alkalien Kalium, Natrium und Lithium sind die Verbindungswärmen der Chloride K Cl = 105,61; Na Cl = 97,69; Li Cl = 93,8; die Molekularwärmen aber K Cl = 12,9; Na Cl = 12,5, Li Cl = 11,9.

Die Atomwärmen sind für K = 6,48; Na = 6,51; Li = 6,58. Daraus berechnen sich für Chlor die drei Werte 6,42, 6,00, 5,32; eine Uebereinstimmung ist das, wie Kopp will, doch wohl nicht zu nennen. Ein Vergleich zeigt, dass die Verbindungswärmen vom Kalium zum Lithium hin abnehmen, dasselbe gilt für die Molekularwärmen. Der Schluss, den man hier zu ziehen hat,

ist aber nicht der, dass hier Proportionalität herrschen muss, vielmehr geht daraus hervor, dass die Energieabgabe bei der Verbindung von Chlor und Lithium einen grösseren Bruchteil der ursprünglich vorhandenen beträgt, als bei der Vereinigung von Chlor und Kalium. Zieht man die Schmelztemperatur zu Hülfe, so findet sich, dass das Kalium mit 62° gegenüber dem Natrium mit 97,6° und Lithium mit 180° den relativ grössten Gehalt an Energie aufweist, was mit obigem Schlusse übereinstimmt, vorausgesetzt, dass die Energieabgabe von Seiten des Chlors sich nicht ändert.

Kann also die Verbindungswarme eine wenn auch nur annähernde Vorstellung von der Abgabe an innerer Energie bei chemischen Prozessen liefern, so ergiebt die Vergleichung der spez. Wärmen vor und nach der Verbindung an geeigneten Fällen einen Massstab fur den Bruchteil des absoluten Energiegehaltes, welcher hierbei frei wurde. Grosse Schwierigkeit bereitet dabei die Unkenntnis des Faktors k.

Das Kopp'sche sowie das Gesetz von Dulong und Petit lehren ganz im allgemeinen, dass der Bruchteil an innerer Energie, welcher bei chemischen Prozessen frei wird, meist keine grossen Werte erreicht, andernfalls wäre ihre Aufstellung, besonders die des erstern, nicht möglich gewesen. Unsere Aufgabe hat nicht darin zu bestehen, eine nicht vorhandene allgemeine Gultigkeit gewaltsam konstruieren zu wollen, sondern vielmehr darin die Abweichungen genau festzustellen, denn grade sie liefern den Schlüssel für das Verständnis dieser ganzen Regelmässigkeiten.

Man könnte nach den obigen Erörterungen nun annehmen, dass die theoretische Folgerung einer Abnahme der spez. Warme bei Abnahme der inneren Energie der Moleküle in der Praxis wegen der Unkenntnis des genauen Wertes der zur Disgregation verwendeten Energie kaum exakt zu erweisen sein würde. Wenn dies im Allgemeinen auch zutrifft, so bleiben doch auch Fälle, wo man unbedenklich das Energieaequavalent der Disgregation gleich Null setzen kann. Ein solches Beispiel liefert der Chlorwasserstoff und seine Entstehung aus den Elementen. Hier wird weder das Volumen noch die Zahl der Molekule geandert, also durchaus keine Arbeit geleistet oder verbraucht, ausser den rein chemischen Prozessen, und doch entspricht, was schon von Lothar Meyer betont wird, der Warmetönung von 22 Cal. eine Verminderung der spez. Wärme um fast 12 %.

(Fortsetzung folgt.)

BEZIEHUNG DER OBERFLACHENSPANNUNG UND DES SPEZIFISCHEN GEWICHTES EINIGER LÖSUNGEN IN WASSER ZU IHRER IONISATION.

Von *E. H. Archibald.*

In einer längeren Abhandlung fuhrte Prof. Mac Gregor[1]) aus, dass entsprechend der Annahme einer Ionisation der Zusammensetzung einer Elektrolytlösung bei einer Lösung, in welcher die Trennung noch nicht vollständig war, der Unterschied zwischen den physikalischen Eigenschaften der Lösung und denjenigen ihres Lösungsmittels aus den Unterschieden erklärt werden muss, die durch die unzersetzten Moleküle und die freien Jone herbeigeführt werden. Daraus zog er den Schluss, dass es möglich wäre, die numerischen Werte der verschiedenen Eigenschaften solcher Lösung auszudrücken nach dem Stande der Ionisation der Elektrolyte, die sie enthielt. Bei Verwendung genügend verdünnter einfacher Lösungen, in denen die Moleküle, ob zersetzt oder unzersetzt, als weit genug von einander entfernt betrachtet werden können, um gegenseitiges Aufeinanderwirken unter ihnen unmöglich zu machen, wurde solch ein Ausdruck folgende einfache Form haben:

$$S = Sw + k\,(1-\alpha)\,n + l\alpha n \qquad (1)$$

Hier ist S der numerische Wert irgend einer Eigenschaft einer Lösung, wie Dichtigkeit, Oberflachenspannung etc., Sw diejenige derselben Eigenschaft des Wassers, das denselben physikalischen Bedingungen

[1]) Tran. N. S. Inst. Sci. Vol. XI. p. 219

unterworfen ist, n die Anzahl gleichwertiger Gramm-Moleküle per Volumeneinheit, α der Ionisationskoeffizient des Elektrolyts in der Lösung, und l und k Konstanten, sogenannte Ionisationskonstanten für irgend eine gegebene Eigenschaft irgend eines gegebenen Elektrolyts. Falls Mischungen einfacher Lösungen vorliegen, vorausgesetzt, dass beim Mischen keine Volumenveränderung stattfindet, hat der Ausdruck folgende Form:

$$S = Sw + \left(k_1(1-\alpha_1)n_1 + l_1\alpha_1 n_1\right)\frac{v_1}{v_1+v_2+\text{etc.}} + \left(k_2(1-\alpha_2)n_2 + l_2\alpha_2 n_2\right)\frac{v_2}{v_1+v_2+\text{etc.}} + \text{etc.} \quad (2)$$

Hier ist n die Anzahl aequivalenter Gramm-Moleküle, enthalten in der Volumeneinheit der ursprünglich einfachen Lösungen, α bedeuten die Ionisations-Koeffizienten in der Mischung der bezuglichen vermengten Elektrolyte, v die Volumina der ursprünglich einfachen gemischten Lösungen, und l und k die für die einfachen Lösungen der einzelnen Elektrolyte gefundenen Ionisationskonstanten.

Prof. Mac Gregor verwendete die oben genannten Ausdrücke zur Berechnung der Dichtigkeit, der Wärme-Expansion etc. fur einige einfache Lösungen und Mischungen von Kalium- und Natrium-Chloriden und kam zu der Möglichkeit, die verschiedenen Eigenschaften dieser Lösungen innerhalb der Grenzen von Versuchsfehlern zu berechnen.

Nach seiner Anleitung habe ich die hier beschriebenen Beobachtungen und Berechnungen ausgeführt, um zu versuchen, ob es möglich sei, durch den ersten der obengenannten Ausdrücke die Dichtigkeit und Oberflachenspannung einfacher Lösungen von Kalium-, Natrium- und Kupfersulfaten festzustellen, Salzen, die festere molekulare Struktur besitzen als jene oben gepruften, und dann vermittelst der so erhaltenen Ionisations-Konstanten die Werte derselben Eigenschaften für Mischungen aus Lösungen dieser Salze zu bestimmen. Auch habe ich es fur zweckmassig erachtet, die Möglichkeit zu zeigen, das spezifische Gewicht von Lösungen, welche Kalium-Sulfat und Natrium-Chlorid und Natrium-Sulfat und Kalium-Chlorid erhalten, zu bestimmen.

Daten für die Berechnung. — Art des Experiments.

Das beim Reinigen des Wassers und der Salze, beim Vorbereiten und Mischen von Lösungen, beim Bestimmen der Konzentration und des Leitungsvermögens in Anwendung kommende Verfahren ist dasselbe, wie ich es bereits früher angegeben hatte.[2]).

[2]) Tran. N. S. Inst. Sci. Vol. IX., p. 291 und 307.

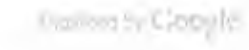
Beobachtungen über Oberflächenspannung.

Ich selbst habe keine Beobachtungen über Oberflächenspannung angestellt, sondern die von Rother gemachten verwendet[3]). Dieser stellte seine Messungen bei 15° C. an, und daher lassen dieselben sich nicht genau mit den berechneten Werten vergleichen, die auf den Werten der Ionisations-Koeffizienten für 18° C. beruhen. Trotzdem aber habe ich einige der Ionisations-Koeffizienten für verschiedene Salze, 15° C. entsprechend, berechnet, indem ich dabei den durch Kohlrausch ermittelten Koeffizienten des Leitungsvermögens benutzte und fand, dass die für die Werte von 18° und 15° sich ergebenden Differenzen nicht gross genug seien, um einen bemerkenswerten Fehler in den Berechnungen entstehen zu lassen. Rother scheint seine Messungen als in der dritten Dezimalstelle nicht genau anzusehen; die Differenz hielt sich zwischen 5 und 8. Er fand für das von ihm benutzte Wasser eine Oberflächenspannung von 7,357.

Beobachtung des spezifischen Gewichtes.

Die Beobachtungen über das spezifische Gewicht fanden sämtlich bei einer Temperatur von 18° C. statt und beziehen sich auf Wasser von 18°. Man benutzte Ostwalds Form des Sprengelschen Pyknometers zu diesen Messungen. Man füllte das Instrument, indem man den einen Schenkel in die zu messende Flüssigkeit tauchte und den andern durch einen Gummischlauch mit einer Saugflasche verband. Als das Pyknometer bis über den konstanten Volumenstrich gefullt war, wurde es in ein mit einem mechanischen Rührholz versehenes Wasserbad gestellt; der Rührer war mit einem Wasserrad verbunden, welches wiederum durch das aus einem Hahn fliessende Wasser getrieben wurde. Die Temperatur des Bades durfte durchaus nicht um mehr als ein Zwanzigstel Grad von 18° abweichen. Als die Wassersäule in dem Schenkel drei oder vier Minuten un-

[3]) Wied. Ann. 21 (1884), p. 576.



verändert gestanden hatte, wurde der Meniscus an die Marke gebracht, das Pyknometer aus dem Bade gehoben, in destilliertes Wasser getaucht, darauf sorgfältig mit einem leinenen Tuch abgetrocknet und gewogen. Mehrere Messungen derselben Lösung ergaben, dass die Werte des spezifischen Gewichtes um etwa 5 in der fünften Dezimalstelle variierten.

Die Ionisations-Koeffizienten.

Für einfache Lösungen sollten die Ionisations-Koeffizienten das Verhältnis der spezifischen Molekular-Leitungsfähigkeit zur spezifischen Molekular-Leitungsfähigkeit bis zur unendlichen Verdünnung sein. Die Daten, nach welchen man sie für einfache Lösungen von Kalium-, Natrium- und Kupfersulfat finden kann, sind aus den früheren Abhandlungen bekannt. Bei den Chloriden von Kalium und Natrium sind die Daten in meiner Mitteilung über Leitungsvermögen von Lösungen, welche Kaliumsulfat und Natriumchlorid enthalten[4]) zu finden.

Während meiner Berechnung der Ionisations-Koeffizienten, bei welcher ich die spezifische Molekular-Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung benutzte, wurden dieselben durch Kohlrausch[5]) bereits gegeben, und zwar mit 1280×10^{-8}, 1060×10^{-8}, 1100×10^{-8}, 1220×10^{-8} u. 1030×10^{-8} in Ausdrücken des Leitungsvermögens von Quecksilber bei 0° C. für Kalium-, Natrium- und Kupfersulfat und Kalium- und Natrium-Chlorid. Kohlrausch[6]) hat darauf seiner Meinung nach genauere Werte für die Sulfate angegeben, nämlich 1270, 1070, 1120, für Kalium-, Natrium- und Kupfersulfat. Nachdem auf diese Weise meine Aufmerksamkeit auf die letzten Werte gelenkt worden war, habe ich einige der Ionisations-Konstanten nachgerechnet und gefunden, dass die Differenz, welche durch die Anwendung der letzten Werte verursacht wird, in allen Fällen vernachlässigt werden darf.

Die folgende Tafel enthält die Ionisations-Koeffizienten, welche bei der Berechnung angewendet werden. Sie sind für 18° C. bestimmt. Konzentrationen der Lösungen sind durch äquivalente Gramm-moleküle wasserfreien Salzes ausgedrückt, pro Liter bei 18° C.

[4]) Trans. Roy. Soc. Can. Ind. Ser. Vol. 3. Sec. 3.

[5]) Wied. Ann. Vol. XXVI. p. 204.

[6]) Wied. Ann. 50. (1893) p. 406.

Tabelle I.

Konzentration	Ionisations-Koeffizienten bei 18° C.				
	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}CuSO_4$	KCl	NaCl
,8416	—	,473	—	—	—
,7500	,545	—	,238	—	—
,7100	—	,492	—	—	—
,6666	,554	—	,244	—	—
,6000	—	—	—	,780	,718
,5050	—	,527	—	—	—
,5000	,576	—	,262	,786	,737
,4000	,591	—	,278	,794	,757
,3366	—	,565	—	—	—
,3333	,606	—	,289	—	—
,2525	—	,591	—	—	—
,2500	—	—	—	,811	,786
,2222	,636	—	,318	—	—
,2000	—	—	—	,829	,805
,1442	—	,625	—	—	—
,1000	,697	—	,385	,854	,841
,0918	—	,698	—	—	—
,0800	—	—	—	,860	,853
,0750	,721	—	,406	,863	,857
,0666	,727	—	,416	—	—
,0631	—	,730	—	—	—
,0600	—	—	—	,873	,866
,05000	,749	—	,436	,882	,871
,04809	—	,744	—	—	—
,03258	—	,775	—	—	—

Die Ionisations-Koeffizienten der in Lösung befindlichen Salze wurden durch Professor Mac Gregors [1] graphische Methode ermittelt. Die obige Tabelle enthält alle erforderlichen Daten, die zu ihrer Ermittlung dienen, da die Messungen des spezifischen Gewichtes bewiesen, dass selbst bei den stärksten Lösungen die Volumen-Veranderung bei vorgenommenem Mischen vernachlässigt werden durfte.

Bestimmungen der Ionisations-Konstanten.

Bei der Bestimmung der Ionisations-Konstanten (k und I in Ausdruck (1)) für irgend ein Salz lassen sich die für die sechs schwächsten Lösungen geprüften Lösungen in allen Fällen anwenden; und die Werte der Konstanten werden aus diesen Daten durch die Methode des kleinsten Quadrates gefunden.

Die so ermittelten Werte wurden verwendet zur Berechnung der Werte der Eigenschaften verschiedener Mischungen.

Resultate der Berechnungen. — Einfache Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die Werte der Ionisations-Konstanten für die zwei untersuchten Eigenschaften und die verschiedenen Salze zusammen mit den Werten der mit Hülfe dieser Konstanten berechneten Eigenschaften und die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten, Lösungskonzentrationen sind in Ausdrücken derselben Einheit wie in Tabelle I ausgedrückt.

[1]) Trans. N. S. Inst Science IX (1896) p. 101.

Tabelle II.

Oberflächenspannung bei 15° C. (Rothers Beobachtung)

Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschiede	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschiede
$\frac{1}{2}K_2SO_4$. (k = 0,09627; I = 0,18001).				$\frac{1}{2}Na_2SO_4$. (k = 0,11146; I = 0,14223)			
,2341	7,392	7,392	0,000	,2041	7,393	7,394	+ 0,001
,3881	7,414	7,413	— 1	,4796	7,418	7,418	0
,3946	7,415	7,414	— 1	,7404	7,450	7,450	0
,3966	7,415	7,415	0	1,008	7,481	7,482	+ 1
,3976	7,415	7,415	0	,4773	7,418	7,418	0
,6038	7,442	7,443	+ 1	,4827	7,421	7,418	— 3
,8131	7,473	7,472	— 1	,9995	7,471	7,481	+ 10
1,244	7,537	7,543	+ 6	1,557	7,541	7,552	+ 11

Tabelle III,

Spezifisches Gewicht (bei 18° C, bezogen auf Wasser von 18° C).

Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschiede	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschiede
$\frac{1}{2}K_2SO_4$. (k — 0,05831; I — 0,07728).				$\frac{1}{2}Na_2SO_4$. (k — 0,05429; I — 0,07207).			
,0500	1,00360	1,00363	+ $0{,}0_4 3$	,01980	1,00135	1,00136	+ $0{,}0_4 1$
,0666	1,00481	1,00480	— 1	,03258	1,00225	1,00222	— 3
,0750	1,00535	1,00539	+ 4	,04809	1,00328	1,00325	— 3
,1000	1,00718	1,00715	— 3	,06312	1,0423	1,00425	+ 2
,2222	1,01566	1,01564	— 2	,09181	1,00609	1,00612	+ 3
,3333	1,02323	1,02326	+ 3	,1442	1,00947	1,00943	— 4
,4000	1,02782	1,02781	1	,2525	1,01635	1,01636	+ 1
,5000	1,03457	1,03460	+ 3	,3366	1,02163	1,02165	+ 2
,6666	1,04572	1,04584	+ $0{,}0_3 1$	,5050	1,03213	1,03214	+ 1
,7500	1,05130	1,05149	+ $0{,}0_3 2$	,8416	1,05263	1,05276	+ $0{,}0_3 1$

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschiede	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschiede
$\frac{1}{2}CuSO_4$ — (k = 0,07109; l = 0,1072).				$\frac{1}{2}CuSO_4$. — (Fortsetzung.)			
,0500	1,00434	1,00435	+ $0,0_41$	,2222	1,01829	1,01833	+ $0,0_44$
,0666	1,00576	1,00574	— 2	,3333	1,02722	1,02722	— 4
,0750	1,00640	1,00643	+ 3	,4000	1,03240	1,03240	+ 5
,1000	1,00855	1,00851	— 4	,5000	1,04016	1,04029	+ $0,0_31$
KCl. (k = 0,06676; l = 0,04556).				NaCl (k = 0,03109; l = 0,04445).			
,0500	1,00245	1,00241	— $0,0_44$	,0500	1,00211	1,00213	+ $0,0_42$
,0600	1,00289	1,00290	+ 1	,0600	1,00254	1,00256	+ 2
,0750	1,00368	1,00364	— 4	,0750	1,00320	1,00319	— 1
,0800	1,00390	1,00388	— 2	,0800	1,00344	1,00340	— 4
,1000	1,00482	1,00486	+ 4	,1000	1,00420	1,00421	+ 1
,2000	1,00956	1,00958	+ 2	,2000	1,00836	1,00837	+ 1
,2500	1,01233	1,01231	— 2	,2500	1,01041	1,01039	— 2
,4000	1,01970	1,01985	+ $0,0_32$	,4000	1,01645	1,01648	+ 3
,5000	1,02401	1,02512	+ $0,0_21$	,5000	1,02041	1,02047	+ 6
,6000	1,02860	1,03013	+ $0,0_22$	,6000	1,02420	1,02440	+ $0,0_32$

Erklärung zu obiger Tabelle.

Oberflachenspannung. — Die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten bewegen sich allerdings durch die ganze Reihe der Beobachtungen die zur Auffindung der Ionisations-Konstanten angestellt wurden in gewissen Grenzen der Ungenauigkeit, bei K_2SO_4 sogar noch darüber hinaus. Der Wechsel des Vorzeichens ist aber zufriedenstellend.

Spezifisches Gewicht. — Für alle geprüften Salze und durch eine etwas grössere Reihe der Konzentration als bei der zur Ermittelung der Konstanten gemachten Beobachtung halten sich die Werte innerhalb gewisser Grenzen der Ungenauigkeit. Auch hier ist der Wechsel im Vorzeichen durchaus befriedigend.

Hieraus geht hervor, dass für beide Eigenschaften der untersuchten Salze der Ausdruck die beobachteten Werte die ganze aufgestellte Reihe hindurch darstellt.

Mischungen.

Tabelle IV und V enthält die Resultate des Versuchs, die Werte für die Oberflächenspannung und das spezifische Gewicht von Mischungen mit Hülfe des oberen Ausdrucks (2) zu bestimmen, indem man die Werte der Ionisations-Konstanten verwendet, welche wie oben aus den Beobachtungen an einfachen Lösungen erhalten wurden.

Alle Mischungen, deren spezifisches Gewicht ich ermittelte, waren Mischungen gleicher Volumina der Lösungsbestandteile. Rothers Mischungen waren solche von gleichem Gewicht, ein Umstand, welcher die Berechnung bedeutend schwieriger gestaltet. Seine Abhandlung jedoch liefert die Daten, welche zur Bestimmung der Volumina der von ihm gemachten Lösungen dienten. Da ich gleichmolekulare Lösungen von Kupfer- und Kaliumsulfat besass, welche zum Zweck der Auffindung ihres elektrischen Leitungsvermögens hergestellt waren, so wurden sie zur Herstellung der Mischung verwendet, mit welcher die Messungen das spezifische Gewicht betreffend angestellt wurden.

Die folgenden Tabellen enthalten ebenfalls die Ionisations-Koeffizienten in den Mischungen, wie sie durch die oben erwähnte graphische Methode gefunden waren. Lösungs-Konzentrationen sind in Ausdrücken äquivalenter Grammmolekule wasserfreien Salzes pro Liter bei 18° C. dargestellt. Die spezifischen Gewichte gelten für 18° C. auf Wasser von 18° C. gezogen.

Tabelle IV.
Oberflächenspannung (Rothers Beobachtungen).

Lösungen der Bestandteile.				Ionisations-Koeffizienten in der Mischung.		Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Unterschied.
Konzentration		Volumina (Liter)						
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$			
,2341	,2041	,14770	,14738	,631	,587	7,394	7,393	$-0{,}0_{2}1$
,3881	,4796	,14622	,14575	,588	,540	7,416	7,413	— 3
,3946	,7404	,14616	,14355	,573	,509	7,433	7,432	— 1
,3966	1,008	,14614	,14143	,560	,487	7,451	7,455	+ 4
,3976	,4773	,14613	,14577	,587	,538	7,420	7,417	— 3
,6038	,4827	,14422	,14572	,574	,512	7,432	7,432	0
,8131	,9995	,14229	,14151	,540	,450	7,470	7,476	+ 6
1,244	1,557	,13878	,13742	,508	,389	7,539	7,549	+ 0,01

Tabelle V.
Spezifisches Gewicht.
Kalium- und Natrium-Sulfat-Mischungen.

Konzentration der Lösungsbestandteile.		Ionisationskoeffizienten in Mischung.		Spezifisches Gewicht der Mischung.		
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	Beobachteter Wert.	Berechneter Wert.	Unterschied.
0,02500	0,0505	0,771	0,750	1,00261	1,00261	$+0{,}0_{4}5$
,0500	,0505	,748	,737	1,00354	1,00351	— 3
,1000	,0673	,718	,709	1,00577	1,00582	+ 5
,1000	,1010	,701	,691	1,00690	1,00693	+ 3
,2500	,2525	,636	,593	1,01694	1,01698	+ 4
,2500	,5050	,598	,551	1,02484	1,02489	+ 5
,3333	,5050	,592	,544	1,02777	1,02774	— 3
,4166	,5050	,586	,534	1,03060	1,03056	— 4
,4957	,4996	,578	,523	1,03300	1,03305	+ 5
,5000	,5050	,577	,522	1,03331	1,03337	+ 6
,4957	,6658	,570	,507	1,03809	1,03820	$+0{,}0_{3}1$

Tabelle V. (Fortsetzung.)
Spezifisches Gewicht.
Kupfer- und Kali-Sulfat-Mischungen.

Konzentration der Lösungsbestandteile.		Ionisationskoeffizienten in Mischung.		Spezifisches Gewicht der Mischung.		
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 CuSO_4$	Beobachteter Wert.	Berechneter Wert.	Unterschied.
0,04000	0,04000	,783	,427	1,00322	1,00319	$-0{,}0_{4}3$
,05000	,05000	,766	,410	1,00395	1,00397	+ 2
,06666	,06666	,749	,386	1,00527	1,00525	— 2
,07500	,07500	,743	,376	1,00591	1,00589	— 2
,0909	,0909	,729	,359	1,00707	1,00710	+ 3
,1000	,1000	,722	,349	1,00783	1,00780	— 3
,1666	,1666	,679	,300	1,01271	1,01275	+ 4
,2222	,2222	,658	,283	1,01694	1,01690	— 4
,3333	,3333	,635	,253	1,02503	1,02510	+ 7
,4000	,4000	,625	,239	1,03000	1,03006	+ 6
,5000	,5000	,603	,226	1,03720	1,03734	$+0{,}0_{3}1$

Aus Tabelle IV und V geht hervor, dass die Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten Werten sich innerhalb erlaubter Fehlergrenzen halten, fast durch die ganze Konzentrationsreihe; diese Reihe ist etwas grösser für Mischungen von Kalium- und Natrium-Sulfat als für solche von Kupfer- und Natrium-Sulfat, welche meine Ansicht über diese Mischungen zu rechtfertigen scheinen d. h. betreffs des Vorhandenseins eines Doppelsalzes in der Lösung. Hier möge ferner als Ergänzung zu dem Gesagten erwähnt werden, dass für Mischungen stärkerer Lösungen von Kupfer- und Natriumsulfat, als sie hier zur Anwendung kamen, ich eine ziemlich ansehnliche Volumen-Veränderung beim Mischen wahrnahm, was jedoch bei Mischungen von gelöstem Kalium- und Natriumsulfat nicht der Fall ist, wenigstens für dieselbe Konzentration.

Da die Ionisations-Konstanten, welche bei der Berechnung zur Verwendung gelangen, nicht den in diesen Tabellen enthaltenen Beobachtungen entnommen sind, so darf ein solcher Wechsel im Vorzeichen, wie man ihn bei den Unterschieden zwischen beobachteten und berechneten Werten für einfache Lösungen wahrnahm, nicht erwartet werden. In allen Fällen, in denen eine Veränderung des Zeichens erwartet werden darf, wie bei Mischungen von Kupfer- und Natriumsulfat, wo die vermischten Lösungen equimolekular waren, ist die Veränderung des Vorzeichens bei den Unterschieden durchaus zufriedenstellend.

Die Resultate der obigen Tabellen scheinen zu dem Schluss zu veranlassen, das es mit Hülfe der Dissoziationstheorie der Elektrolyse möglich wird, die Oberflächenspannung und das spezifische Gewicht von Mischungen mässig verdünnter Lösungen von Kaliumsulfat mit Natriumsulfat und Natriumsulfat mit Kupfersulfat innerhalb der Grenzen erlaubter Beobachtungsfehler zu bestimmen, vermittelst der Angaben, welche man durch Beobachtung einfacher Lösungen dieses Salzes erhalten hat.

Beobachtungen über das spezifische Gewicht von Lösungen, welche Kaliumsulfat und Natriumchlorid enthalten.

Da aus den bisherigen Resultaten die Möglichkeit hervorgeht, das spezifische Gewicht einer Mischung zweier Lösungen von Sulfaten vorherzubestimmen und ebenso nach Prof. Mac Gregors Ermittelungen über Mischungen zweier Chloride, hielt ich es für interessant zu erforschen, ob eine ähnliche Vorherbestimmung im Falle einer Mischung einer Sulfat-Lösung mit derjenigen des Chlorids eines anderen Metalls vorgenommen werden könne. In solchem Fall müssen 4 Elektrolyte in Lösung vorhanden sein. Nun aber wird die Formel zur Berechnung, (Ausdruck [2]) vier Grössen einschliessen, von denen jede k, l, a, n, v enthält, sodass die Berechnung äusserst schwierig sich gestaltet. Ausserdem hat Prof. Mac Gregor es für praktisch undurchführbar gehalten, sogar dann die Leitungsfähigkeit zu berechnen, wenn zwei Lösungen aufs Geratewohl genommen werden. Daher versuchte ich nicht erst, diese Ermittelungen für das spezifische Gewicht anzustellen.

Das angenommene Verfahren war dasjenige meiner Abhandlung über das Leitungsvermögen von Lösungen, welche Kaliumsulfat und Natriumchlorid enthalten, d. h., einfache Lösungen der vier Salze herzustellen welche dieselbe Konzentration der Ionen haben, und diese in dem Verhältnis zu mischen, welches erforderlich ist, um eine Veränderung der Ionisation beim Mischen zu vermeiden, und darauf das spezifische Gewicht der Mischung zu berechnen. Zum Zweck eines genauen Verfahrens beim Bestimmen der Ionisations-Koeffizienten, der Konzentrationen und Volumina der vier einfachen zu mischenden Lösungen, muss ich auf meine schon oben angeführte Abhandlung zurückweisen. Alle für die Berechnung erforderlichen Werte sind in Tafel VI zusammen mit den berechneten und beobachteten Werten zu finden. Die Konzentrationen der Lösungen und die spezifischen Gewichte sind in Ausdrücken derselben Einheit wie in den früheren Tabellen angegeben. Die Spalte für »Volumina« enthält die Volumina in c. c. der Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid mit 25 c. c. der einzelnen Sulfatlösungen vermischt.

Tabelle VI zeigt, dass in allen ausser der letzten geprüften Lösung die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten entweder innerhalb oder nur wenig über der Grenze halten, in welcher Beobachtungsfehler sich noch bewegen dürfen (in drei Fällen innerhalb desselben, in sechs ein wenig darüber). Auch in Bezug auf das Vorzeichen sind sie gleichmässig geteilt. Zieht man aber die grosse Anzahl von Quellen in Betracht, aus denen Fehler hervorgehen und sich bei dem Ansetzen der Lösungen und in die Berechnungen einschleichen können, so scheint mir die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und

Tabelle VI.

Lösungen der Bestandteile.						Spezifisches Gewicht $\frac{18^0}{18^0}$		
Konzentration.				Volumina in cc. von K Cl- und Na Cl-Lösungen.	Konzentration der Ione.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
K Cl	Na Cl	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$					
,0500	,0512	,0607	,0611	30,53	,0445	1,00325	1,00319	— 0,0₄6
,0527	,0536	,0640	,0644	30,57	,0467	1,00339	1,00334	— 5
,0648	,0659	,0791	,0800	30,88	,0568	1,00403	1,00410	+ 7
,0787	,0800	,0969	,0984	31,25	,0683	1,00492	1,00500	+ 8
,1032	,1063	,1287	,1419	34,37	,0887	1,00664	1,00668	+ 4
,1219	,1265	,1552	,1700	34,85	,103	1,00795	1,00789	— 6
,1310	,1349	,1674	,1834	34,99	,112	1,00849	1,00847	— 2
,1675	,1736	,2201	,2374	35,42	,141	1,01084	1,01092	+ 8
,3008	,2083	,2702	,2902	36,14	,167	1,01310	1,01317	+ 7
,2380	,2500	,3225	,3478	36,56	,196	1,01556	1,01568	+ 0,0₃1

berechneten Werten ausserordentlich zufriedenstellend, um den Schluss gerechtfertigt erscheinen zu lassen, dass auch in diesem Falle es mit Hülfe der Dissoziationstheorie ermöglicht wird, das spezifische Gewicht innerhalb der Grenzen eines experimentellen Fehlers vorher zu bestimmen.

Endergebnis aller Schlüsse.

1. Ausdruck (1) stellt die beobachteten Werte der Oberflächenspannung und das spezifische Gewicht der durch eine Reihe von Konzentrationen, welche von 0,05 bis 0,4 oder 0,5 aquivalente Gramm-Moleküle per Liter reichten, geprüften Lösungen dar.

2. Es ist mit Hulfe der Dissoziationstheorie der Elektrolyse möglich, die Oberflächenspannung und das spezifische Gewicht der Mischungen von Kalium- und Natrium-Sulfat-Lösungen durch annähernd dieselbe Reihe wie oben innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers vorherzubestimmen.

3. Mit Hülfe der oben genannten Theorie ist es möglich, das spezifische Gewicht von Kaliumsulfat und Natrium-Chlorid innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers vorherzubestimmen.

REFERATE.

Der Crowdus-Akkumulator. (Electrical Review, 1899. 1119. 750.)

Der Verfasser erortert zunächst die Gründe, weshalb bei Akkumulatorplatten eine grosse Oberflache mit betrachtlicher mechanischer Kraft vorhanden sein muss. Bei dem bereits beschriebenen Crowdus-Akkumulator ist nun ein System konstruiert, das sich von allen bisher üblichen unterscheidet. In der im letzten Jahr veroffentlichten Beschreibung sagt der Erfinder, er habe entdeckt, dass der bisher schadliche Einfluss, den die Ausdehnung der Bleisalze der positiven Platten ausübt, vermindert werden kann, wenn man eine dünne oder mechanisch schwach gewalzte Bleiplatte anwendet, die sich durch den Druck der Salze frei ausdehnen kann, die aber ihre Ausdehnung in geraden Linien parallel der Platte erstreckt, d. h. die Platte kann sich nach allen Richtungen gleichmässig ausdehnen, so dass keine Neigung zur Bildung von Buckeln mehr vorhanden ist.

Man verwendet daher eine dünne Bleiplatte von etwa 0,032 -0,034 Zoll Dicke, die durch eine besondere Stanzmaschine gebracht wird,

welche längliche Einschnitte erzeugt. Positiver und negativer Pol werden gleichmässig angefertigt, aber den schweren Teil nimmt man stets als positiv, wenn überhaupt ein Unterschied vorhanden ist. Die Methode des Formierens unterscheidet sich wenig von der gewöhnlichen. Die ganze Anordnung ermangelt nicht der Festigkeit. Die Enden der Leitungen bestehen aus Bündeln von Kupferdrähten, die in eine ganz besondere Form der Spitzen gegossen sind. Diese Akkumulatoren scheinen sich für die Praxis als brauchbar zu erweisen, umsomehr, als der Erfinder sie speziell für Strassenbahnen und ähnliche Zwecke verwenden will.

Der gegenwärtige Stand der Akkumulatorentechnik. (Elt. Rdsch. XVI. 6. 74).

Nach einem Vortrag von Civil-Ingenieur Dr. Müllendorf sind die Feinde der elektrochemischen Akkumulatoren 1. unvorschriftsmässige Behandlung seitens des Bedienungspersonals; 2. fremde Beimischungen in der Flüssigkeit; 3. starke Stromstösse; 4. mechanische Erschütterungen. Gegen die beiden erstgenannten Feinde geht man prophylaktisch vor und zwar in der Weise, dass gedruckte Bedienungsvorschriften ausgegeben und des öfteren kontrolliert werden, sowie ferner dadurch, dass die Bedienungsmannschaft in die Lage gebracht wird, jede neue Lieferung von Wasser oder Säure vor ihrer Verwendung leicht und bequem auf ihre Reinheit, insbesondere auf das Vorhandensein von Chlor zu prüfen. Die Akkumulatorenfabrik-Aktien-Gesellschaft Hagen i. W. hat zu diesem Zweck einen kleinen handlichen Reagenzkasten zusammengestellt.

Die Lebensdauer einer Akkumulator-Batterie ist nicht allein von ihrer Konstruktion, sowie von ihrer Behandlung abhängig; sie ist vielmehr in hervorragendem Masse durch die Stromstärke bedingt, mit welcher die Batterie entladen zu werden pflegt. Je kleiner bei der Entladung die spezifische Stromdichte, d. i. die Stromstärke pro qm Oberfläche der positiven Platte ist, um so grosser ist die Lebensdauer der Platte.

Der Herr Vortragende besprach die unter diesem Gesichtspunkte ersonnenen verschiedenen Platten-Einrichtungen, d. i. die verschiedenen, in die Praxis eingeführten Rippenanordnungen und die zur Erzielung der Rippen angewandten Verfahren. Hier sind zu nennen: die Erfindungen von Dr. Wilh. Majert in Grünau und Fedor Berg in Berlin (D. R. P. No. 95694), der Akkumulatorenfabrik-Aktien-Gesellschaft Hagen i. W. und der Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke Aktien-Gesellschaft vormals W. A. Boese & Co. in Berlin.

Bei diesen neuesten Konstruktionen überschreitet die abgewickelte Oberfläche den 15 fachen Betrag der scheinbaren, und auf den qm abgewickelter Oberfläche entfallen noch nicht 30 g Plattengewicht. Die positiven Platten werden im Säurebade unter der Einwirkung des elektrischen Stromes mit einem feinen Ueberzuge von Bleisuperoxyd versehen. Die Beanspruchung solcher Elektroden kann ohne irgend welche Bedenken einen ziemlich hohen Betrag erreichen. Als negative Platten werden allgemein gegossene Bleigitter, deren Hohlräume mit einer Sauerstoffverbindung des Bleis, Bleiglätte oder Mennig gefüllt werden, verwendet.

Die mechanischen Erschütterungen rufen in besonders hohem Masse das Ablösen aktiver Masse hervor. In den in Berlin kursierenden elektrischen Strassenbahnwagen mit gemischtem Betriebe sind je 200 Akkumulatorenzellen untergebracht und in Reihe geschaltet. Nach Zurücklegung von 12000 Wagenkilometern muss der Bodensatz entfernt werden, was für jeden Wagen 5–6 Stunden beansprucht. Um die Stösse thunlichst zu mildern, sind die Platten in Kästen aus Hartgummi eingebaut, die gegeneinander noch durch Puffer aus Weichgummi weich gelagert sind. Eine Batterie von 200 Zellen wiegt über 2,5 Tonnen; das Gewicht eines mit 40 Fahrgästen und 2 Bedienungsmannschaften besetzten Wagens beträgt an 20 Tonnen. Die Geschwindigkeit der Wagen mit Batteriestrom beträgt über 20 Kilometer, die der Wagen mit Netzstrom etwa 30 Kilometer pro Stunde.

Eine grosse Schwierigkeit beim gemischten Betriebe bildet die Isolierung der Batterie. Diese Isolierung wird erschwert durch den Austritt der Säure aus den Gefässen, eine Folge der Gasentwickelung. Nach dieser Richtung sind in der letzten Zeit jedoch erhebliche Fortschritte zu verzeichnen, sodass auch der in den Wagen häufig bemerkbare unangenehme Geruch bald verschwinden dürfte.

Ueberhaupt ist die Akkumulatorentechnik aus dem Stadium der reinen Empirie herausgetreten und befindet sich gegenwärtig auf der Bahn methodischen Fortschrittes und auf wissenschaftlicher Grundlage.

Das Verhalten des Aluminiums gegenüber verschiedenen Elektrolyten. M. F. E. Polzenius. (»Die Elektrizität« 1899. 10. 227).

Es ist längst bekannt, dass Aluminium als Anode in Schwefelsäure oder Alaun sich mit einer Schicht überzieht, die dem Strom einen sehr starken Widerstand entgegensetzt. Diese Beobachtung ist bereits 1857 von Buff gemacht worden. In neuerer Zeit ist man auf den Gedanken gekommen, diese Eigenschaft des Aluminiums, die es als Kathode nicht oder nur in sehr geringem Masse zeigt, dazu zu benutzen, einen chemischen Gleichrichter herzustellen, d. h. eine Einrichtung, um ohne laufende Maschinen Wechselstrom in Gleichstrom zu verwandeln.

Ein solcher Gleichrichter ist auch von Direktor Pollak in Frankfurt a. M. konstruiert worden und der Vortragende hat nun die Eigenschaften des Aluminiums genauer studiert, um die Bedingungen für einen möglichst günstig wirkenden Gleichrichter festzustellen. Anorganische Säuren zeigen im allgemeinen nur geringe Wirkungen; die Schicht, die sich in Schwefelsäure bildet, leistet einem Strom von 20 Volt Spannung Widerstand; bei Phosphorsäure und

Kieselsäure kommt man bis 120 Volt. Bessere Wirkungen als die Säuren zeigen die Salze.

Eine auffallende Erscheinung tritt bei der Anwendung von Kaliumbichromat auf. Die Spannung geht hier bis 80 Volt und die Platte bedeckt sich mit kleinen Fünkchen, die in der Flüssigkeit ein zischendes Geräusch hervorbringen. Am meisten zeigen sich phosphorsaure und kieselsaure Salze geeignet. Weit höhere Spannungen kann man bei der Verwendung von organischen Säuren und Salzen erreichen. Dabei macht sich ein Zusammenhang zwischen der Grösse des Säuremoleküls, der Anzahl der Karboxyl- und Hydroxylgruppen und der Höhe der zu erreichenden Spannung bemerkbar. Zitronensäure und andere organische Säuren, in welchem die Aluminiumanode einer sehr hohen Spannung entgegenwirkt, lassen an den Anoden eine eigentümliche Leuchterscheinung auftreten.

Aluminiumgleichrichter sind bei dem Akkumulatorenwerke Pollak seit einiger Zeit im Betrieb: Der für den Akkumulatoren-Trambahnbetrieb nötige Gleichstrom wird aus dem Wechselstrom der städtischen Zentrale zu Frankfurt durch derartige Umformer hergestellt. Sie haben vorläufig noch den Uebelstand, dass sie sich erhitzen und gekühlt werden müssen; doch hofft man, einen Weg gefunden zu haben, diesen Missstand zu beseitigen.

Elektrolytische Gewinnung von Chlorkalk. (»Die Elektrizität« 1899. 9. 208.)

Die abnorm niedrigen Preise für Chlorkalk nötigten die bedeutendsten Fabrikanten, Fühlung unter sich zu nehmen, um wenigstens ohne Schaden fabrizieren zu können. Dadurch und durch gleichzeitige starke Nachfrage im In- und Auslande konnte der Preis um ungefähr 20% erhöht werden. Seit Eröffnung der Fabriken zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor ist der inländische Bedarf durch die heimische Produktion gedeckt. Der deutsche elektrolytische Chlorkalk ist dem nach altem Verfahren hergestellten englischen Chlorkalk ebenbürtig. Durch den grossen und raschen Aufschwung der Elektrolyse zur Herstellung von Chlor und Alkalien sahen sich sogar mehrere deutsche Fabriken genötigt, die Herstellung des Chlors nach dem alten Verfahren einzustellen. Das Verdienst, zuerst elektrolytischen Chlorkalk in Deutschland hergestellt zu haben, gebührt der chemischen Fabrik »Elektron«, die sich Herbst 1898 mit der chemischen Fabrik Griesheim fusionierte und danach ihre Firma in »Chemische Fabrik Griesheim-Elektron« umänderte. Griesheim-Elektron besitzt bekanntlich grössere elektrolytische Anlagen in Griesheim, Bitterfeld und Westeregeln, letztere in Verbindung mit den kons. Alkaliwerken. Die später in Bitterfeld und Rheinfelden in Betrieb gekommenen Werke der Elektro-Chemischen Werke, Berlin, haben sich ebenfalls der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron angeschlossen und es liegt nunmehr der gesammte Verkauf der Produktion dieser Fabriken in der Hand von Griesheim-Elektron. Ebenso hat diese Gesellschaft in Verbindung mit ausländischen Konsortien in verschiedenen Ländern, z. B. in Frankreich, Spanien und Russland, elektrolytische Anlagen errichtet. Aber auch nach anderem Verfahren sind elektrolytische Werke in England, Belgien, Russland, Oesterreich und Amerika im Entstehen begriffen, aus welchem Grunde die grosse Gefahr nahe liegt, dass hinnen kurzem eine sehr starke Ueberproduktion in diesem Artikel eintreten wird, falls sich nicht noch andere Verwendungen für Chlor finden lassen. Da aber, bis jetzt wenigstens, keine Massenverwendung in dieser Richtung in Aussicht steht, so ist immerhin mit der Wahrscheinlichkeit zu rechnen, dass über kurz oder lang ausserordentlich schwierige Verhältnisse in diesem Artikel Platz greifen werden.

Elektrische Destillation. (Elt. Rdsch. 1899. 19. s. auch die Patentbesprechung in dieser Zeitschrift. Jahrg. VI. Heft 4. S. 80).

Man hat bisher elektrische Destillierofen gebaut, indem man den eine Elektrode bildenden

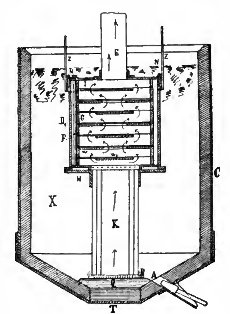


Fig. 101.
Elektrischer Destillationsapparat von Siemens & Halske.

Tiegel mit einem abgedichteten Gehäuse umgab, und die im Lichtbogen sich bildenden Dämpfe durch eine im Gehäuse angebrachte Oeffnung

und ein anschliessendes Rohr in eine Vorlage führt. Diese Anordnung hat den Nachtheil, dass die Stelle, an welcher die obere stangenförmige Elektrode in das Gehäuse eingeführt wird, als Stoffbüchse ausgebildet werden muss, und dass kein Nachschub des zu behandelnden Materiales stattfinden kann, ohne das Ofengehäuse zu öffnen, und dass ferner in manchen Fällen, z. B. bei der Zinkdestillation, die ausserhalb des Ofens stehende Vorlage durch eine besondere Vorrichtung angewärmt werden muss.

Diese Uebelstände werden nach Siemens & Halske vermieden, wenn als obere Elektrode ein Kohlenrohr, als untere Elektrode ein Tiegel genommen und die Schicht des um das Kohlenrohr angehäuften zu behandelnden Materials so hoch gewählt wird, dass Gase die Materialschicht nicht durchdringen können und die Materialschicht selbst als Dichtung dient. Die Dichtung des Gehäuses fällt dann fort, das Material kann ohne Unterbrechung des Betriebes erneuert werden und die im Lichtbogen gebildeten Dämpfe steigen in dem Kohlenrohr in die Höhe.

Um nun die destillierten oder sublimierten Körper aufzufangen, legt man die Vorlage in den oberen Teil des Kohlenrohres selbst und hüllt das letztere in solcher Weise in Material ein, dass in der Vorlage gerade dasjenige Temperaturintervall herrscht, welches zur Kondensierung des im Lichtbogen gebildeten Dampfes sich eignet. Nach den Gesetzen der Wärmeleitung nimmt die Temperatur in der Materialschicht vom Boden des Tiegels bis zur Oberfläche des Materials in gleichmässigem Abfall ab, und es herrscht an der Oberfläche, wenn auch die Materialschicht ganz verschiedene Höhen hat, stets dieselbe Temperatur. Hat man also durch einige Versuche die Temperaturen ermittelt, welche man für den Tiegelboden und die Oberfläche der Materialschicht anzunehmen hat, so ist es leicht, für eine bestimmte Länge des Kohlenrohres die Länge der Vorlage und die Höhe der Materialschicht anzugeben, bei welchen die Vorlage ein bestimmtes Temperaturintervall, wie es sich für die Kondensierung eines bestimmten Körpers eignet, erhält. Ist z. B. die Temperatur des Tiegelbodens 1800°, als diejenige der Materialoberfläche 100° in Rechnung zu stellen und soll die Vorlage die Temperaturen von 900° bis 500° wie für Zinkdestillation aufnehmen, so muss, wie aus umstehender Figur ersichtlich ist, wenn 2 L die Länge des Rohres ist, L als Länge der Vorlage gewählt werden und die Materialschicht die Vorlage um 4/5 L überdecken.

Die Höhe der Materialschicht kann ferner auch, wenn das Rohr durch Abbrand der Kohle sich verkürzt, so verändert werden, dass sich stets der ganze Dampf in der Vorlage und kein Teil desselben in dem Rohr sich niederschlägt. Verkürzt sich z. B. in obigem Falle das Rohr um die Hälfte, während die Vorlage ihre Länge beibehält, so lässt man die Vorlage nur bis zu 0,9 ihrer Länge von Material bedecken, dann erhält das untere Ende der Vorlage 900°, das obere dagegen etwa 100° gleich der Temperatur der Materialoberfläche.

Elektrolytischer Niederschlag von Eisen.

Der »Elektrotechniker« beschreibt ein Verfahren, wonach eiserne Medaillen auf galvanoplastischem Wege hergestellt werden. Das dazu verwendete Bad besteht aus einer Lösung von 5 Teilen Eisensulfat und 4 Teilen Magnesiumsulfat, spez. Gewicht 1,155, welche mittels kohlensaurer Magnesia neutralisiert wird. Der mit Eisen zu überziehende Gegenstand bildet die Kathode, während ein Eisenstück von gleicher Grösse der Fläche als positive Elektrode dient. Das auf diese Weise niedergeschlagene Eisen ist sehr rein, besitzt aber nur geringe Neigung zur Aufnahme von Magnetismus, welche durch Ausglühen gesteigert wird. Nach dem Ausglühen erhält das Eisen eine absolute Festigkeit von 21 kg pro qmm.

Verbesserungen in der Elektrometallurgie des Zinkes. (Electrical Review.)

Die Hauptsache in dem neuen Prozess ist das Ammoniakbad, eine geistreiche chemische Verwendung, welche die ökonomische Gewinnung von Zink aus den rohen Erzen und von metallischem Kupfer aus kupferhaltigen Zinkerzen, sowie die Erzeugung von Sauerstoff erlaubt. Die Erze, welche durch Rösten oxydiert sind, werden gemahlen und mit einer konzentrierten Lösung entweder des normalen Karbonats, Sesquikarbonats, oder mit einer Mischung beider behandelt; es kann auch eine Lösung von Ammoniakgas in Wasser zur Anwendung kommen, dabei fällt aber die Sauerstoffgewinnung fort. Das Bad wird mit einer Lage von Paraffin oder von einem sonstigen Mineralöl bedeckt und fortdauernd gerührt. Sind alle Oxyde gelöst, giesst man die klare Flüssigkeit in ein zweites Gefäss und bedeckt wieder mit Öl. Die Lösung wird von irgend welchem Eisen bei 40 pCt. C. durch etwas Zinnoxydhydrat befreit und die klare Flüssigkeit wieder in ein anderes Gefäss abgegossen. Ist Kupfer vorhanden, so gewinnt man es durch Eintauchen von Zinkplatten in die Lösungen. Die von Kupfer freie Lösung wird elektrolytisch weiter behandelt, nachdem sie wieder mit Paraffin bedeckt ist. Die Kathoden werden aus Zink, die Anoden aus Blei oder Zinn gebildet. Ist eine Karbonatlösung verwendet worden, so wird der an dem positiven Pol sich bildende Sauerstoff gesammelt und gewaschen.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Befestigung für Polklemmen u. dgl. an Kohlen für physikalische und technische Zwecke. — Gustav Rotschky in Suhl i. Th. — D. R. P. 103986.

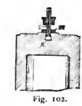


Fig. 102.

Die Kohle wird vor dem Brennen mit einer Nut von schwalbenschwanzförmigem oder ähnlichem Querschnitt versehen. Die Nut ist entweder gebogen oder verläuft parallel zur oberen Fläche der Kohle und ist nach oben offen. In die Nut wird eine Kopfschraube *s* eingeschoben, deren Kopf *n* durch Aufrieben der Mutter *m* gegen die die Nut begrenzenden Wände gepresst wird.

Säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung für die Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundär-Elementen. — Max Schneevogl in Berlin. — D. R. P. 104104.

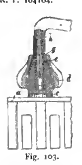


Fig. 103.

Das von der Umhüllung *h* freigelegte Ende des Drahtes ist von einer geschlitzten Metallhülse *g* umgeben und am Ende mit dieser verlötet. Die Hülse steckt in einer Bohrung des Ansatzes *c*, welcher auf dem die Elektroden verbindenden Quersteg *a* befestigt ist. Die Bohrung kann mit einer zweiten Metallhülse *e* ausgekleidet sein. Der von dem Drahtende abgestreifte Teil der Umhüllung *h* wird entweder über



Fig. 104.

den Ansatz *c* geschoben und durch die Ueberfallmutter *d* an diesen angepresst (Fig. 103), oder es wird in das umgelegte Ende ein Ring *r* (Fig. 104) eingelegt und dieser durch die Mutter *d* in dem oberen ringförmig ausgehöhlten Teil *f* des Ansatzes *c* eingeklemmt.

Elektrischer Ofen zur Darstellung von Carbiden, Schmelzung von Metallen u. dgl. mit innerem, die Beschickung enthaltendem, von aussen heizbarem Schacht. — Amedée Sébillot in Paris. — D. R. P. 104108.

Der der Abnutzung stark ausgesetzte Schacht besteht aus Metall und ist in dem Ofen derartig angeordnet, dass er im Bedarfsfalle leicht herausgenommen und durch einen neuen ersetzt werden kann.

Elektrolytische Gewinnung von Zink. — W. Hentschel in Seiffersdorf, Kreis Freystadt und P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 104110.

Der mit unlöslicher Anode arbeitenden Fällungszelle für die Zinklösung wird eine Zelle mit Eisenanode vorgeschaltet, in deren Kathodenraum das in der Zinkfällungszelle entwickelte Chlor, um hier depolarisierend zu wirken, geleitet wird.

Zellenschalter in Zylinderform. — Voigt & Haeffner in Frankfurt a. M.-Bockenheim. — D. R. P. 104146.

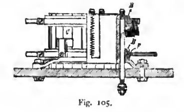


Fig. 105.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Ausführungsform eines Zellenschalters in Zylinderform. Die zur Stromzu- und -abführung benutzten Spannringe *B B* halten einerseits die Stromschlussstreifen *C* zusammen und dienen andererseits als Gleitbahn für die ebenfalls ringförmigen oder kreissegmentförmigen, um die Spannringe drehbaren Schleifbürstenträger *F*.

Elektrischer Sammler. — William Henry Smith' Upton Villa, Penge, County of Surrey und William Willis, Bloomsbury Street, London. — D. R. P. 104172.

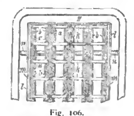


Fig. 106.

Die Elektroden setzen sich zusammen aus den Ableitungsstreifen *g*, der wirksamen Masse *a* und den gelochten, aus Isolationsmaterial hergestellten Hüllen *b*. In die engen Einbiegungen *c* der letzteren greifen die gelochten, aus Isoliermaterial hergestellten Trennungsstreifen *k* ein. Letztere halten im Verein mit um die Elektrodenreihen gelegten elastischen Bändern *l* und mit durch die Endplatten *m* gehenden Stangen *n* die aus zwei Hälften bestehenden Elektrodenhüllen *b* in steter Berührung mit der wirksamen Masse.

Verfahren zur Herstellung von Soda in kleinkrystallinischem Zustande. — Jan Dekker in Wormerveer, Holland. — D. R. P. 104187.

Die der Krystallisation zu unterwerfende Sodalösung wird in flachen Gefässen durch ein Rührwerk in beständiger Bewegung gehalten, während gleichzeitig kalte Luft aufgeblasen wird. Der Lösung giebt man zweckmässig eine Temperatur von 28 bis 30°; die Krystallisation fängt bei 23° an.

Herstellung von Stromsammler-Elektroden. — C. Bennert in Godesberg bei Bonn. — D. R. P. 104231.

Die wirksame Masse wird aus Bleioxyden hergestellt, die aus auf elektrolytischem Wege gewonnenem Bleiweiss oder Bleihydroxyd in gewohnlicher Weise erhalten sind. Infolge der ausserordentlichen Feinheit dieser Bleioxyde wird das Gewicht der Elektroden verringert und die Kapazität derselben erhöht.

Sammlerelektrode. — Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke, Aktien-Gesellschaft vorm. W. A. Böse & Co. in Berlin. — D. R. P. 104243.

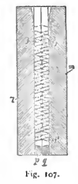


Fig. 107.

Der die wirksame Masse aufnehmende Masseträger ist gebildet aus einer grossen Anzahl flacher Gebilde *i*, welche das Dreieck als Grundform haben. Die Spitzen der Dreiecke einer Reihe zeigen nach der Mitte der Grundlinie der Dreiecke der neben jener liegenden Dreiecksreihen. Die Spitzen der Dreiecke konnen abgestumpft sein. Durch diese Anordnung wird ein in schräger Richtung durchbrochenes Gitter von grosser Oberfläche erhalten, bei welchem nach Einstreichen der wirksamen Masse *m* sowohl die Gitter, als auch die Massestege von der einen Seite nach der anderen hindurchgehen. Zur Herstellung des Masseträgers wird eine Gussform benutzt, deren beide Grund-



Fig. 108.

platten *l* und *m* wechselweise mit den genannten Gebilden entsprechenden Ansätzen *j* versehen sind und nach Zwischenfugen von Rahmen *p* und *q* ineinander greifen.

Spitzen- oder Kantenelektroden. — Carl Kellner in Wien. — D. R. P. 104442. (Zusatz zum Patente 99880 vom 10. Mai 1894.)

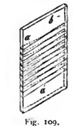


Fig. 109.

Die Platinbleche oder Folien der in dem Patent No. 99880 gekennzeichneten Kantenelektroden werden durch Drähte *a* ersetzt, die (eventuell in Form eines Gewebes) eine undurchlässige Wand oder Platte *b* aus nicht leitendem Stoff umgeben, so dass die eine Seite der Wand bezw. Platte zur Aufnahme, die andere zur Abgabe des elektrischen Stromes dient.

Derartige Elektroden wirken nicht nur wie eine volle Platinplatte, so dass also durch ihre Anwendung eine grosse Menge dieses teueren Metalles erspart wird, sondern sie ermoglichen auch die Erzielung eines neuen technischen Effektes dadurch, dass die Oberflächen der Drähte mit einer ausserordentlich grossen Stromdichte arbeiten (mit der 10- bis 15fachen Stromdichte einer Platte) und in Folge dessen die Ausführung von Prozessen ermoglichen, die mit keiner der bekannten Elektroden durchgeführt werden konnen.

Verfahren zur Darstellung eines für die Carbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials. — John Landin in Stockholm. — D. R. P. 104568.

Die mit einem Plastizität gebenden kohlenwasserstoffhaltigen Material (z. Teer) vermischten Rohmaterialien werden, eventuell nach einer formgebenden Pressung, bis zur Bildung einer gleichmässig gesinterten Masse (auf etwa 300—500°) erhitzt. Man erreicht unter Anwendung so dargestellten Ausgangsmaterials bessere Ausnutzung des elektrischen Stromes und grössere Ausbeute an Carbid.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Piperidin und Dihydrochinolin aus Pyridin bezw. Chinolin gemäss Patent 90308. — E. Merck in Darmstadt. — D. R. P. 104664.

Trotz genauer Einhaltung der im Hauptpatent angegebenen Versuchsbedingungen konnte sehr oft nach der angegebenen Vorschrift kein Piperidin aus Pyridin auf elektrolytischem Wege gewonnen werden. Es wurde nun gefunden, dass das Gelingen der elektrolytischen Reduktion von der gleichzeitigen Einhaltung dreier Bedingungen abhängt, nämlich:

1. der Menge der angewendeten Säure,
2. der Wahl der Elektroden und
3. dem Reinheitsgrad der Säuren und der bei der Operation benötigten Materialien.

Bei dem vorliegenden Verfahren zur Darstellung von Piperidin und Dihydrochinolin aus Pyridin bezw. Chinolin durch elekrolytische Reduktion werden demgemäss drei Bedingungen gleichzeitig eingehalten, nämlich die Anwendung von Säure im grossen Ueberschuss, sowie von Bleielektroden, wobei das Blei auch durch Kohle und bei den Kathoden durch Quecksilber oder Silber ersetzt sein kann, und endlich die Benutzung einer von Metallsalzen möglichst freien Säure und von Metallverbindungen möglichst freier Materialien überhaupt, so z. B. für die Diaphragmen, um dem Zwecke, durch gleichzeitige Beobachtung dieser Bedingungen die Ausbeute an Piperidin bezw. Dihydrochinolin zu erhöhen.

ALLGEMEINES.

Die kostbarsten Metalle der Erde. Unter den Nichtkennern findet man ziemlich allgemein den Glauben verbreitet, dass das Gold das kostbarste Metall sei. Dem ist nun durchaus nicht so, denn nach einer Zusammenstellung der »Mining and Scientific Press« giebt es nicht weniger als 26 Grundstoffe, die wertvoller sind als Gold. Freilich ist der Wert der zu nennenden Elemente eigentlich ein eingebildeter und ist überhaupt nur nach ihrer Seltenheit zu schätzen, da bei den meisten von ihnen ein praktischer Nutzen schon wegen ihres geringen Vorkommens garnicht bestehen kann. Als der kostbarste Stoff wird das Element Gallium genannt, das 1875 von De Boisbaudran in einer Zinkblende aus dem Pyrenäengebirge entdeckt und später auch in anderen Zinkerzen gefunden wurde, aber stets nur in äusserst geringen Mengen. Am nächsten verwandt ist es dem Aluminium und ist ein Metall von bläulich weissem Glanze. Sein Wert wird von der genannten Fachzeitschrift auf 787500 Fr. pro Kilogramm angenommen, es wäre demnach etwa 230 Mal teurer als Gold. Hinter dieser Kostbarkeit bleiben alle anderen Stoffe weit zurück. Als das wertvollste Element ist demnächst das Vanadium zu nennen, das in seinen Verbindungen zu verschiedenen technischen Zwecken benutzt wird, das reine Vanadium wird auf den Preis von 123750 Fr. für das Kilogramm geschätzt. An dritter Stelle wird das Rubidium mit dem Werte von 112500 Fr. genannt, dann folgen Thorium, dessen Preis aber infolge der Entdeckung grosserer Lager in Norwegen zweifellos bald sinken wird, mit 95600 Fr. and Glucinium mit 66000 Fr. pro Kilogramm. Drei weitere Stoffe werden auf den Preis von je 56250 Fr. geschätzt, diese sind Lithium, Lanthan und Calcium. Man wird erstaunt fragen, warum denn das Calcium, das den Hauptbestandteil jedes gewöhnlichen Kalkes bildet, so wertvoll und 18 Mal teurer als Gold sein soll, aber es wird noch erinnerlich sein, dass die Herstellung des reinen metallischen Calcium erst in der allerneuesten Zeit gelungen ist and ganz ausserordentliche technische Hilfsmittel erfordert; im Handel dürfte man es überhaupt schwerlich schon erhalten, zumal es sich an der Luft sofort verändert. Vier weitere Elemente: Indium, Tantalium, Yttrium and Didymium haben einen Wert von 50650 Fr. pro Kilogramm. Es werden jetzt noch folgende Grundstoffe aufzuzählen sein, die sämtlich erheblich kostbarer als Gold sind, nämlich Strontium (48200 Fr. pro Kilogramm), Erbium (42100 Fr.), Ruthenium (30900 Fr.), Niobium und Rhodium (je 28100 Fr.), Barium (22500 Fr.), Titanium (12650 Fr.), Zirkon and Osmium (je 11940 Fr.), Uran (11250 Fr.), Palladium (6430 Fr.), Tellur und Chrom je 5625 Fr. Nach diesen allen erst folgt das Gold mit einem Preise von 3444 Fr. pro Kilogramm.

Die Lichtwellen als Längenmasse. Man nimmt gewöhnlich an, dass das metrische System auf dem vierzigmillionsten Teil eines Erdquadranten als Längeneinheit und dem Gewichte eines Würfels Wasser von 1/10 Meter Seitenlänge und 4° Temperatur als Gewichtseinheit beruht, und dass es daher ein auf Naturmasse gestütztes, nicht willkürliches System sei. Dies letztere ist von vornherein logisch falsch, denn die Auswahl der genommenen Naturmasse ist bereits willkürlich, ebenso willkürlich wie die eines Fusses, eines Daumens, eines Getreidekörnchens und eines Morgens, die ebenfalls an natürlich gegebene Grossen anknüpfen. Dazu kommt noch, dass das Meter wie das Liter (wegen eines bei der Bestimmung begangenen und von Bessel aufgedeckten Rechenfehlers) falsch sind; das im Pariser Staatsarchiv aufbewahrte Meter ist um etwa 1 mm und das Liter um 0,1 ccm zu klein. Auch wird jede neue Gradmessung wieder andere Werte ergeben. Der stärkste Grund gegen das metrische System liegt aber in der Veränderlichkeit des Erddurchmessers mit der Zeit, auf dem die Masse beruhen, er nimmt bekanntlich allmählich ab, und damit verringert sich auch die Grösse des Erdumfanges.

Man hat nun neuerdings als unveränderliche Masse die Länge der Lichtwellen vorgeschlagen, wie Prof. Förster, der Direktor der Berliner Sternwarte, welcher sich die grossten Verdienste um das Messungsverfahren erworben hat, in einem sehr interessanten Vortrag vor dem Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses ausführte. Von den Bewegungen der Atome und Molekule sowie des hypothetischen Weltäthers bietet diejenige, welche wir als Licht empfinden und den feinsten Massbestimmungen unterwerfen können, wohl die meiste Aussicht, wenigstens lange Zeit hindurch, wenn man ihre physikalischen und chemischen Bedingungen auch nur einigermassen festhält, beständiger zu sein als die Länge von Metallstäben, und somit für unsere Proto-

type eine Art von Naturmasskontrole zu gewähren. Die Strecke, um welche sich die Lichtbewegung während der Dauer eines vollen Umlaufs oder einer vollen Schwingung jedes einzelnen lichterzeugenden oder lichtverbreitenden kleinsten Teilchens fortpflanzt, nennt man bekanntlich die Wellenlänge der bezüglichen Lichtart. Es handelte sich darum, die Anzahl solcher Wellenlängen von bestimmten Lichtarten zu zählen, welche auf eine Strecke gleich der Länge unseres Prototyps gehen. Diese Lichtwellenlängen betragen aber nur wenige Zehntausendstel eines Millimeters, sodass mehr als eine Million derselben auf einen Meter kommen. Man verzweifelte lange Zeit daran, solche Zählungen ausführen zu können; aber es ist schliesslich in dem internationalen Mass- und Gewichtsinstitut in Paris gelungen, durch die Mitwirkung eines nordamerikanischen Physikers, Mr. Michelson, der sich in der feinsten Messung der Lichtbewegung schon hervorgethan hatte. Mit diesem ausgezeichneten Sachkenner ist das internationale Institut in Verhandlung getreten, getreu seiner Aufgabe, die Arbeiten aller Nationen zu verbinden und dadurch höher zu verwerten, und Mr. Michelson hat mit dem Direktor des Berliner Instituts, Herrn Benoit, in gemeinsamen Arbeiten eine Vergleichung der Meterlänge mit den Wellenlängen des intensivsten Leuchtens von glühenden Kadmiumdämpfen zu Stande gebracht, die uns jetzt mit der Sicherheit von Zehntausendstel des Millimeters die Anzahl der Wellenlängen von drei scharf präzisierten Lichtarten angeben lässt, welche der Meterlänge gleichkommt. Damit ist in der That mit derselben Genauigkeit, mit der zwei Prototype untereinander verglichen werden können, der Anschluss an eine in gewissem Sinne fundamentale Naturerscheinung gewonnen, deren Unveränderlichkeit zwar auch nicht als ein Dogma gelten darf, deren kosmische Veränderungen wohl aber eine andere Art des Verlaufes haben werden als diejenigen der Gebilde der Menschenhand. Nun noch ein Vorteil der Wellenlängemessungen. Nachdem das Verhältnis gewisser Lichtwellenlängen zur Länge des Meters gefunden war, konnte man daran denken, auch kleinere Masslängen, z. B. Millimeterskalen, aus Lichteinheiten aufzubauen und sie damit genauer zu bestimmen, als es bisher allein dadurch geschehen konnte, dass man vom ganzen Meter abwärts durch immer engere Einteilung zu jenen kleinen Intervallen gelangte. Es hat sich herausgestellt, dass die besten Bestimmungen, die man bisher aus dem Meter durch Einteilung gefunden hatte, sehr nahe mit den aus Lichtwellenlängen aufgebauten Zentimeter- und Millimetereinheiten übereinstimmen, so dass nun für das ganze Verfahren ein voller Bestätigungskreis in sich geschlossen vorliegt. B. T.

Kautschukleim als Schutzmittel für elektrische Leitungen in Akkumulatorenräumen. Kautschukleim empfiehlt sich in der Form, wie solcher in der Bnache'schen chem. Fabrik, Hannover-Linden nach eigenem Erfahren aus Gummi gewonnen wird, als ein vortrefflicher Schutzanstrich für Kupfer-, Messing- und Eisenteile in Akkumulatorenräumen, welche damit dauernd gegen die zerstörenden Einflüsse der Schwefelsäure-Dämpfe, Wasserdämpfe etc. geschützt sind.

Metallflächen, welche ihre natürliche Farbe behalten sollen, z. B. polierte Metalle, überzieht man anstatt mit Kautschukleim, mit farblosem Kautschuköl (Rostschutzöl), welches auf den Metallflächen eine elastische durchsichtige Haut hinterlässt.

Kautschukleim ist braunfarbig, leitet den elektrischen Strom nicht, und ist unempfindlich gegen die Einwirkung von Säuren, Salzen, Wasser und Witterungswechsel.

Er haftet auf allen Flächen, einerlei ob von Stein, Cement, Gyps, Glas, Eisen, Kupfer, Zink, Holz oder Papier — gleichviel ob das Material trocken oder feucht ist, absolut und dauernd, blättert nie ab.

Holz, z. B. Bottiche, welche als Einsatzbehälter für Bleigefässe für Akkumulatorensäure dienen, macht man durch Anstreichen mit Kautschukleim an der Oberfläche säurefest und dadurch widerstandsfähiger. Durch Akkumulatorensäure verunreinigte Cement- und Terrazzo-Fussboden lassen sich mit Kautschukleim isolieren.

Auch zum Aufkitten von Isolationsplatten, Glasplatten, Linoleum u dgl in Schalträumen ist Kautschukleim doppelt empfehlenswert durch vorzügliche Isolation und Bindefähigkeit.

Man verwendet den Kautschukleim in dem gelieferten Zustande, kann denselben aber auch durch Zusatz von Terpentinöl beliebig für den Gebrauch verdünnen.

Die Anstriche trocknen je nach der Witterung in einigen Stunden und bleiben sowohl bei Sonnenhitze, (selbst auf erhitzten Schornsteinflächen) als auch bei grösserer Kälte unveränderlich gummiartig zähe, ohne abzufliessen oder abzufrieren und bieten eine sichere Untergrundierung für Oelfarben und ein vortreffliches Ersatzmittel für Mennige und Verzinkung.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1897. Dargestellt von der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin. Dreiundfünfzigster Jahrgang. Zweite Abteilung enthaltend: Physik des Aethers. Redigiert von Richard Bornstein. Dritte Abteilung enthaltend: Kosmische Physik. Redigiert von Richard Assmann. Braunschweig. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn.

Mit diesen beiden Bänden liegt der dreiundfünfzigste Jahrgang der Fortschritte der Physik vollendet vor. Da die Redaktion die bisherige geblieben ist und da auch die altbewährten Grundsätze, welche den »Fortschritten« zu ihrer Berühmtheit verholfen haben, sich nicht geändert haben, so sind auch die Vorzüge bei dieser Neuausgabe die gleichen geblieben, wie in früheren Jahren. Indem wir unseren Lesern besonders die Lektüre der zweiten Abteilung, welche auch unser engeres Fachgebiet enthält, bestens empfehlen, wollen wir nicht verfehlen, sie auf den nunmehr vollendeten neuen Jahrgang überhaupt aufmerksam zu machen.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1898. XLIV, oder neue Folge XXIX. Jahrgang. Mit 202 Abbildungen. Leipzig 1899. Verlag von Otto Wigand. Preis M. 24,—.

Der neue Jahrgang des »Jahresberichtes« giebt in zehn grossen Gruppen eine ausführliche und durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Darstellung der Fortschritte der chemischen Technologie während des Jahres 1898. Die gesamte Litteratur des In- und Auslandes, inklusive der Patentlitteratur, ist zur Bearbeitung beigezogen worden, und es ist infolgedessen der Inhalt von einer rühmenswerten Vollständigkeit. Diese Vollständigkeit wird noch gehoben durch die stete Berücksichtigung der Statistik und durch die Besprechung der neuen Erscheinungen auf dem Büchermarkt, so dass also das Werk thatsächlich alles enthält, was neu und wissenswert ist. Unser engeres Fachgebiet, die Elektrochemie, findet in Gruppe III eine eingehende Darstellung, und diese Gruppe giebt in sechs Unterabteilungen eine gelungene und gute Uebersicht über die Fortschritte der Elektrochemie. Das gediegene Werk sei daher allen unseren Fachgenossen aufs angelegentlichste empfohlen.

Behrens, H., Prof. an der polytechnischen Schule in Delft. **Anleitung zur mikrochemischen Analyse.** Mit 96 Figuren im Text. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Hamburg und Leipzig 1899. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 6,—.

Die mikrochemische Analyse ist eines der wichtigsten, leider oft nur allzusehr vernachlässigtes Hilfsmittel des Analytikers. In vorliegendem Werke beschreibt der Verfasser die Methoden und Reaktionen dieses engeren Gebietes in vorzüglicher Weise. Bei Befolgung seiner Ratschläge dürfte das Erkennen von Elementen und Verbindungen mit Hilfe des Mikroskopes so einer gerne geübten Praxis werden, die insbesondere auch den Elektrochemikern wichtige Dienste leisten wird. Wir zweifeln nicht, dass das durchweg gediegene und bestens ausgestattete Werk dazu beitragen wird, der mikrochemischen Analyse neue Freunde zu werben.

Vogel, Prof. Dr. H. W., Handbuch der Photographie III. Teil. Die photographische Praxis. Berlin. Verlag von Gustav Schmidt (vorm. Robert Oppenheim). Preis: Abt. I M. 8,—, Abt. II M. 4,50.

Von dem grossen Werk Prof. Dr. H. W. Vogels, der nunmehr leider dahingeschiedenen ersten Autorität auf dem Gebiete der Photographie, liegt der dritte Band vollendet vor. Derselbe zerfällt in zwei Abteilungen, deren erste die photographischen Arbeitsräume und Geräte, sowie den photographischen Negativprozess mit Kollodium und Gelatine-Emulsion behandelt. In der zweiten Abteilung sind dann die photographischen Kopierverfahren mit Silber-, Eisen-, Chrom- und Uransalzen beschrieben. Beide Teile sind reich illustriert, der erste enthält allein 207, der zweite 32 Illustrationen im Text.

Das Werk gehört unstreitig zu den klassischen Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Photographie. Zählt doch die letztere selbst den Verfasser zu ihren hervorragendsten Förderern, und die lange Praxis desselben, welche bis fast in die Uranfänge photographischer Thätigkeit zurückdatiert, gewährleistet, dass in diesem Werke Erfahrungen niedergelegt sind, über die so leicht wohl kein zweiter verfügte. Und in der That ist die Darstellung des Stoffes eine so ausführliche, das Eingehen auf alle Details ein so genaues, dass wir uns nicht denken können, was der in diesem Werke niedergelegten Summe von Wissen eigentlich noch hinzugefügt werden konnte. Als der Verfasser entschlief, lag der letzte Teil seines Handbuches fast vollendet vor, und so blieb Herrn P. Kenneke, der pietätvoll die Fertigstellung des Werkes seines grossen Meisters übernahm, nur noch die Einfügung und teilweise Ergänzung der Kapitel über Lichtpausverfahren übrig. Und so sei denn das Lebenswerk des Altmeisters Vogel allen Jüngern der Photographie bestens empfohlen!

Bergbau und Hüttenwesen. Für weitere Kreise dargestellt von Prof. E. Treptow, Prof. Dr. F. Wüst und Prof. Dr. W. Borchers. Mit 608 Text-Abbildungen sowie 12 Beilagen. Leipzig 1900. Verlag und Druck von Otto Spamer. Preis M. 12,—.

Dieses aufs glänzendste ausgestattete Prachtwerk zerfällt in zwei grosse Teile: den Bergbau, bearbeitet von Prof. E. Treptow, und das Hüttenwesen, dessen Unterabteilungen von Prof. Dr. F. Wüst und Prof. Dr. Borchers bearbeitet sind. Diese drei Autoren haben ein Buch geschaffen, dessen Lektüre jedermann befriedigen wird. Es ist in demselben das gesamte Gebiet des Bergbaus und Hüttenwesens in ungemein fesselnder Weise und in einer seltenen Vollständigkeit dargestellt. Diese Vollständigkeit geht so weit, dass z. B. alle Werkzeuge, auch die scheinbar unbedeutendsten, beschrieben werden, dass auf die berg- und hüttenmännischen Methoden der verschiedensten Völkerschaften eingegangen wird und dass auch die Hilfswissenschaften des Gebietes, die Geologie, Krystallographie, Mineralogie u. s. w. ihre eingehende Darstellung finden. Mit gleicher Sorgfalt, wie der Text selbst, ist auch der illustrative Teil behandelt. Fast jede Seite ist durch eine Abbildung geschmückt, und diese zahlreichen Illustrationen, die Pläne, Zeichnungen, Durchschnitte tragen wesentlich zur Hebung des Interesses und zur Erleichterung des Verständnisses bei. Auch die nationalökonomische Seite des Berg- und Hüttenwesens ist nicht vergessen worden: Statistiken, Tabellen und Uebersichten geben einen tiefen Einblick in die Rolle, welche dieser Zweig menschlicher Thätigkeit im Leben der Völker spielt. Alles in allem wurde hier ein Werk geschaffen, das mit Recht die Bezeichnung eines Kompendiums verdient, und zwar eines Kompendiums, das, durch die Art der Darstellung für die weitesten Kreise berechnet, infolge der Reichhaltigkeit seines Inhalts auch dem Fachmann willkommen sein wird. Im Vergleich zu der wahrhaft vornehmen Ausstattung ist der Preis ein recht billiger zu nennen; wir zweifeln nicht, dass sich dieses Buch recht viele Freunde erwerben wird.

Biedermann, Dr. Rudolf. Chemiker-Kalender 1900. Ein Hülfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazenten, Hüttenleute u. s. w. Einundzwanzigster Jahrg. mit einer Beilage. Berlin. Verlag von Julius Springer. Preis M. 4,—.

Der rühmlichst bekannte Kalender hat auch in diesem Jahre verschiedene Verbesserungen erfahren, als deren hauptsächlichste wir die vollständige Umarbeitung der thermochemischen Tabellen bezeichnen möchten. Im übrigen finden wir in dem Kalender alle die Vorzüge wieder, die ihn schon seit Jahren auszeichneten und ihn den Fachgenossen lieb und wert machten.

Führer durch die gesamte Calciumcarbid- und Acetylen-Litteratur. Bibliographie der auf diesen Gebieten bisher erschienenen Bücher, Journale, Aufsätze in Zeitschriften, Abhandlungen und wichtigeren Patentschriften. Verlag von S. Calvary & Co., Berlin. Preis 80 Pf.

Pozzi-Escot (M.-E.), Chimiste. **Analyse chimique qualitative.** Petit in-8 (6 fig.). (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.) Librairie Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins, 55, à Paris. Preis broschiert 2 fr. 50 c. Kartonniert 3 fr.

Gouré de Villemontée, ancien élève de l'École Normale supérieure, Agrégé de l'Université, Docteur des Sciences physiques. — **Résistance électrique et fluidité.** Petit in-8. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.) Librairie Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins, 55, à Paris. Broschiert 2 fr. 50 c. Kartonniert 3 fr.

Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrizität Von Prof. Dr. Richarz. Mit 94 Abbildungen im Text. (»Aus Natur und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 12 monatliche Bändchen zu je 90 Pf., geschmackvoll gebunden zu je M. 1,15, oder 54 wöchentliche Lieferungen zu je 20 Pf.) Verlag von B. G. Teubner in Leipzig.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. B. 23 487. Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, und Dr. Carl Messinger, Budapest.

Kl. 12. G. 13 462. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Raoul Grounard, Westbrook, Cumberland, County Maine, V. St. A.

Kl. 12. H. 21 936. Drahtgewebekathode für elektrolytische Verfahren nach Art des in der Patentschrift 76 047 beschriebenen. — James Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster, Engl.

Kl. 21. M. 16 903. Elektrisches Messgerät. — Dr. Paul Meyer, Berlin-Rummelsburg, Boxhagen 7/8.

Kl. 21. K. 18 391. Sammlerelektrode. — Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen, Kalk b. Köln.

Kl. 21. C. 8039. Füllmasse zum Aufsaugen des Elektrolyten bei galvanischen Primär- und Sekundär-Batterien. — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel, Rheingau.

Kl. 21. G 12958. Sammlerelektrode. — Josef Gawron, Schoneberg b. Berlin, Barbarossastr. 75.

Kl. 21. L. 12 887. Stromsammler mit Magnesiumelektroden. — Firma Ingenieure Felix Landé, Edmund Levy, Berlin, Zimmerstr. 83.

Kl. 21. H 21 861. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. — John Garfield Hathaway, London.

Kl. 42. G. 13 539. Kathode für Vakuumrohren. — Emil Gundelach, Gehlberg i. Thür.

Erteilungen.

Kl. 12. 106 717. Ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen. — O. March, London, Westminster, 53 Victoria Street; Vertr.. Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Kl. 21. 107 097. Trocken-Element, welches als Leydener Flasche benutzt werden kann. — E. Folkmar, Berlin, Poststr. 17.

Kl. 21. 107 675. Typendrucktelegraph; Zus. z. Pat. 94 307. — I. Kamm, 27 Powell Street, Gowell Road, London.

Kl. 21. 107 677. Elektrische Lampe mit feststehenden Elektroden. — A. Vosmaer, Haarlem, Holl.

Kl. 21. 107 678. Elektrische Gruben-Laterne. — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft, Dresden.

Kl. 21. 107 682. Induktions-Messgerät für Dreiphasenstrom; Zus. z. Pat. 100 748. — C. Raab, Kaiserslautern, Rheinpf.

Kl. 21. 107 725. Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co., Hamburg, I. Fehlandstr. 19h.

Kl. 21. 107 726. Verfahren zur Herstellung wirksamer Massen für elektrische Sammler. — A. Heinemann, Berlin, Königgrätzerstr. 78.

Kl. 21. 107 727. Sammlerelektroden aus Eisen. — Akkumulatorenwerke System Pollack, Frankfurt a. M.

Kl. 21. 107 728. Quecksilberkontakte für schnelle Ausserbetriebsetzung einzelner Zellen von elektrischen Sammlerbatterien; Zus. z. Pat. 103 045. — F. Faher, Elberfeld, Döppersberg 20—22a.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 120 560. Galvanisches Element, bei welchem mehrere Anoden und Kathoden in einem Behälter unterhalb einer Isolierpasta derart mit einander verbunden werden, dass nur eine Anode und eine Kathode aus trichterförmigen Versenkungen der Isolierpasta hervorragen. — Peter Ollenbroich, Koblenz.

Kl. 21. 120 617. Vorrichtung zum Anzeigen des Durchschmelzens von Schmelzsicherungen, bei welcher ein unter Federwirkung stehender Deckel durch einen Faden mit dem Schmelzstreifen verbunden ist und beim Abschmelzen des Streifens aufklappt. — H. Bretz, Bülowstr. 6, und C. Canté, Hofstr. 10, Frankfurt a. M.

Kl. 21. 122 436. Schwimmende, mittels Feder und biegsamer Zuführung lenkbare Lampe zum Durchleuchten von Akkumulatoren und mit Säurea und anderen Flüssigkeiten gefüllten Gefässen. — Akkumulatoren-Werke, System Pollak, Akt.-Ges., Frankfurt a. M.

Kl. 21. 122 809. Elektrodengitter mit durchgehenden, vollen Stäben, welche auf beiden Seiten der Platte durch versetzt liegende zickzackförmige oder gebogene Rippen verbunden sind, deren Spitzen resp. höchste Punkte durch Stähchen zusammenhängen. — W. Holzapfel & Hilgers, Berlin.

Kl. 21. 123 986. Oberflächenelektrode für Sammler mit durchgehenden Vertikal- bezw. Horizontalrippen und versetzten Horizontal- bezw. Vertikalrippen. — Bleiwerk Neumühl Morian & Cie., Neumühl, Rhld.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. **Heft 10.** **1. Januar 1900.**

ALLGEMEINE ZUSTANDSGLEICHUNG.

Von *Rudolf Mewes.*

Bei dem Versuche, eine allgemeine Zustandsgleichung für den festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand abzuleiten, ist E. Dühring in der zweiten Folge der »Neuen Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie« mit Recht von dem Spannungsgesetze der Gase ausgegangen, da ja das Verhalten der Gase gegen Druck- und Temperaturänderungen sowohl in der Physik wie auch in der Chemie eine grundlegende Bedeutung besitzt. Dühring sieht die Temperatur als Spannungsfaktor und die Spannung demnach als eine Grösse an, die man als durch Multiplikation einer Konstanten mit der Temperatur entstanden denken kann. Im Anschluss an diese Grundannahme leitet Dühring a. a. O. S. 79 u. ff. eine Zustandsgleichung, welche für alle Aggregatzustände gelten soll, auf folgende leicht verständliche Weise ab: »Setzt man, um vorläufig die Formeln noch nicht in unserem neuen Sinne abzuändern, $pv_1 = RT$, also den gewöhnlichen Ausdruck des Druck- und Ausdehnungsgesetzes, so entspricht dem sachlichen, von uns ins Auge gefassten Begriff $p = \frac{R}{v_1} \cdot T$ als signifikante Gestalt der Gleichung. Hierbei ist v_1 ein bestimmtes und konstant bleibendes Volumen und daher $\frac{R}{v_1}$ jene Konstante, zu der die Temperatur als Faktor hinzutritt. Die Konstante R ist $p_1 v_1$, wenn man mit p_1 die Spannung bei 1° absoluter Temperatur bezeichnet, und hiernach bleibt $p = p_1 T$ als reduzierteste Gestalt und als einfachster analytischer Ausdruck für unsere sachliche Vorstellungsart übrig. Die Erklärung der Temperatur für einen statischen Kraftfaktor ist mithin nur die Heraushebung dessen, was sachlich und begrifflich entscheidet, aus dem experimentellen Zusammenhang und aus den analytischen Verbindungen.

Es sei hierzu noch bemerkt, wie wir den Satz vom Zwischenvolumen im Hinblick auf die Proportionalität von p und T nicht anzuwenden nötig hatten, weil, wenn das Molekülvolumen x konstant bleibt, auch das Zwischenvolumen u, da es gleich v—x ist, v aber ebenfalls als konstant vorausgesetzt wird, selber konstant bleiben muss, und daher Folgerungen aus einer Veränderung nicht in Frage kommen. Anders hätte es sich verhalten, wenn wir für das Bereich der Grenzzustände den Satz $v = v_1 T$ abgeleitet hätten. Dieser ist auch dort nur eine Annäherungsgleichung, die durch die exakte Gleichung des Zwischenvolumens

$v - x = (v_1 - x)T$ oder kürzer durch $u = u_1 T$ ersetzt werden muss.

Soll das Zwischenvolumen, d. h. das Volumen nach Abzug des von den Molekülen eingenommenen Volumens, als $v - x$ oder kürzer u, auch für Flüssigkeiten und feste Körper als Spielraum der statischen Wärmekraft massgebend sein, so muss man sich eine bestimmte Vorstellung davon machen, was hier der Wärmespannung entgegengesetzt sei. Bei den Gasen im Grenzzustande ist es fast nur äusserer Druck; bei Flüssigkeiten und festen Körpern hat aber die Wärmespannung in ihrem Ausdehnungsbestreben ein Zusammenhalten der Moleküle mit sich selbst aufzuwiegen . . . Das statische Verhältnis haben wir uns nun ähnlich wie bei den Gasen zu denken, nur dass wir den Zug oder, wenn man will, den inneren Druck π an Stelle des äusseren Drucks p massgebend machen.

Statt des Produkts $p(v-x)$ oder pu erhalten wir daher für Flüssigkeiten und feste Körper πu oder, wenn wir den inneren Zug z noch von dem äusseren Druck p unterscheiden wollen und demgemass in π noch die kleine Grösse p mitenthalten sein lassen, $(p + z)u$ als dasjenige Produkt, welches dem ursprünglichen pv des Mariotteschen Gesetzes bei Gasen analog ist. Wollten wir nun aber diesem Produkt die herkömmliche, dem Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechende Temperaturfunktion RT gleichsetzen, wie man es bisher in allen Zustandsgleichungen der Gase und der Grenzübergänge zur Flüssigkeit gethan hat, so würden wir nichts ausrichten. Es ist nämlich R in den fraglichen Gleichungen als Konstante eingeführt, während es in Wahrheit keine sein darf. Nach den bisherigen unrichtigen Voraussetzungen musste R nicht nur gleich $\pi_1 u_1$, d. h. gleich dem Werte von πu für 1^{0} absoluter Temperatur, sondern dieser Wert auch eine konstante Grösse sein. Nun ist aber nicht bloss, wie man weiss, R von einem Stoff zum andern keine Konstante, sondern auch, wie die Physiker bisher nicht berücksichtigt haben, innerhalb der Zustände desselben Körpers keine solche.

Wir führen daher an Stelle der angeblichen Konstanten R das Produkt einer Konstanten b mit der veränderlichen Molekülzahl n als Faktor von T ein. Alsdann lautet die statische Fundamentalgleichung

$$(p + z)(v - x) = bn.T = bn\,(273 + t) = \frac{bn}{273}\left(1 + \frac{1}{273}\cdot t\right)$$

Aus der statischen Grundgleichung mit der Molekülzahl lässt sich eine sehr einfach gestaltete für das einzelne Molekül ableiten, in welcher natürlich die Molekülzahl als solche verschwindet. Bezeichnet man nämlich mit y das zu einem einzelnen Molekül zugehörige Zwischenvolumen, so wird das ganze Zwischenvolumen durch ny ausgedrückt, und man hat nach der Grundgleichung

$$\pi \cdot ny = bnT = \frac{bn}{273}(1 + \alpha t) = b_1 n\,(1 + \alpha t)$$

also nach der Division mit n

$$\pi y = bT = b_1\,(1 + \alpha t).$$

In Worte gefasst, ergiebt diese einfache Gleichung das Gesetz: Der Wärmedruck ist bei jedwedem Stoff dem zum einzelnen Molekül gehörigen Zwischenvolumen umgekehrt und der absoluten Temperatur direkt proportional.« — Soweit Dühring.

Die vorstehenden Darlegungen, welche die wichtigsten Sätze aus dem 10. Kapitel der zweiten Folge des oben angeführten Dühringschen Buches enthalten, sind bis auf die von Gay-Lussac ohne Kritik übernommene Annahme, dass die Volumzunahme bei steigender Temperatur der Temperatur proportional sei, vollkommen richtig und sachlich zutreffend. Gay-Lussac hat diesen Satz durch Versuche abgeleitet und gefunden, dass die Volumzunahme für alle Gase identisch sei. Demgemäss soll nach ihm die Gleichung

$$v = v_0 + v_0\,\alpha\,t = v_0\,(1 + \alpha\,t)$$

oder nach Dühring die Gleichung

$$(v - x) = (v_0 - x)\,(1 + \alpha\,t)$$

ganz allgemeine Geltung und der auf das Zwischen-Volumen bezogene Ausdehnungskoeffizient α für alle Stoffe und Aggregatzustände denselben Wert besitzen. Dies ist aber thatsächlich nicht der Fall, wie genaue Versuche beweisen. Die Versuche von Gay-Lussac sind vielfach wiederholt worden und zwar am genauesten von Regnault, Magnus und Jolly. Diese Physiker fanden, dass das Gay-Lussacsche Gesetz nur annähernd richtig ist, in Wahrheit aber Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient verschieden, für verschiedene Gase nicht identisch sind und dass jeder Koeffizient nicht ganz konstant, sondern von der Dichte des Gases und der Temperatur abhängig ist. Die Beobachtungen von Jolly und Regnault sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Jolly	Regnault	
		Ausdehnungskoeffizient	Spannungskoeffizient
H	0,0036562	0,003661	0,003667
N	0,0036677		
O	0,0036743		
CO_2	0,0037060	0,003710	0,003688
SO_2	0,0038453	0,003905	0,003845
Luft nach Regnault Druck	Ausdehnungskoeffizient	Druck	Spannungskoeffizient
760 mm	0,0036706	110 mm	0,0036482
2525 „	0,0036944	1678 „	0,0036760
5000 „	0,0037320	3655 „	0,0037091
13000 „	0,0038243		

Wenn auch bei den Gasen die Abweichungen von der Gay-Lussacschen Formel

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

bezüglich von der Duhring'schen Formel

$$v - x = (v_0 - x)(1 + \alpha t)$$

verhältnismässig gering sind, so müssen bei der Ableitung einer allgemeinen Zustandsgleichung der Stoffe die Grundlagen so sicher als nur irgend möglich gelegt und lediglich aus der Beobachtung abgeleitete Näherungsregeln ausgeschieden und durch richtige Vorstellungen durchweg ersetzt werden. Gerade mit Rücksicht hierauf verdient die Einführung des Zwischenvolumens in die Gay-Lussacsche Regel als ein wesentlicher Fortschritt mit Anerkennung und Beifall aufgenommen zu werden. Dass dies in den Lehr- und Handbüchern der Physik nicht in gebührender Weise geschieht, ist im Interesse der wissenschaftlichen Ausbildung auf den Gymnasien und Realschulen sehr zu bedauern.

Dasselbe gilt von der Annahme, dass die Volumzunahme bei steigender Temperatur einfach der Temperaturzunahme proportional sei, während doch die Beobachtungen bereits gezeigt haben, dass dieser Satz weder für die Gay-Lussacsche, noch auch für die Dühringsche Formel in Wirklichkeit Geltung besitzt. Recht augenfällig ergiebt sich dies aus den Versuchen über die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten und festen Stoffe; denn dieselben lassen sich, wenn sie nicht auf das Zwischenvolumen, sondern auf das Gesamtvolumen bezogen werden, nicht einfach der Temperatur proportional setzen, sondern sich nur durch eine Formel, welche auch höhere Potenzen der Temperatur berücksichtigt, nämlich durch die Formeln

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$$

oder

$$v_t = v_\tau (1 + a(t-\tau) + b(t-\tau)^2 + c(t-\tau)^3)$$

bezüglich bei höherem Druck nach Hirn

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$$

darstellen.

Eine theoretische Begründung oder eine einfache Erklärung dieser durch die Beobachtungen nachgewiesenen Abweichungen habe ich bis jetzt in keinem physikalischen Lehr- und Handbuche gefunden, obgleich dieselbe sich ohne weiteres aus einer strengen und folgerichtigen Auslegung der Annahme ergiebt, dass der Ausdehnungskoeffizient, d. h. die Volumvergrösserung des Zwischenvolumens für 1° Temperaturerhöhung, unveränderlich ist, gleichgiltig, ob man die Temperaturerhöhung von 0° an um 1° oder von einer beliebigen anderen Temperatur (etwa 100°) an um 1° rechnet. Stellt man sich unter dieser Annahme den Vorgang der Volumzunahme von 0° bis 1° so vor, wie derselbe demgemäss sachlich vor sich geht, so wird das Zwischenvolumen

$$v^0 - x = u_0$$

nach Erhöhung um 1° C, wenn α der Ausdehnungskoeffizient ist,

$$u_1 = u_0 + u_0 \alpha = u_0 (1 + \alpha),$$

erhöht man das letztere weiter um 1° C, so wird das Zwischenvolumen nach Erhöhung der Temperatur um 2°

$$u_2 = u_0 (1 + \alpha) + u_0 (1 + \alpha) \alpha = u_0 (1 + \alpha) (1 + \alpha) = u_0 (1 + \alpha)^2,$$

nach 3° $u_3 = u_0 (1 + \alpha)^3$, nach Erhöhung um t° C, also

$$\text{(I)} \quad u_t = u_0 (1 + \alpha)^t.$$

Entwickelt man diese Formel in eine Reihe, so erhält man

$$\text{II.} \quad u_t = u_0 \left(1 + \alpha t + \frac{t \cdot (t-1)}{1 \cdot 2} \cdot \alpha^2 + \frac{t \cdot (t-1)(t-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \alpha^3 + \cdots \alpha^t\right)$$

oder, wenn man nach Potenzen von t ordnet,

$$u_t = u_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4 + et^5 + \cdots).$$

Die letzte Formel stimmt überein mit den für feste und flüssige Stoffe durch die Beobachtung gefundenen Ausdehnungsformeln.

Mit Rücksicht hierauf lautet die auf das Zwischenvolumen bezogene allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe

$$\text{(III)} \quad p (v - x) = p_0 \cdot (v_0 - x) (1 + \alpha)^T,$$

worin $v_0 - x$ das Zwischenvolumen beim absoluten Nullpunkte bezw. bei der höchst möglichen Dichte unter dem Druck p_0, $v - x$ das Zwischenvolumen bei der absoluten Temperatur T unter dem inneren und äusseren Druck p und α der auf das Zwischenvolumen bezogene konstante Ausdehnungskoeffizient ist. Nimmt man an, dass p konstant sein soll, so wird das Ausdehnungsgesetz die Form annehmen

$$\text{(IV)} \quad v - x = (v_0 - x) (1 + \alpha)^T.$$

In der Formel IV sind die Uebergangszustände vom flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand mit einbegriffen; man hat die Verdampfungswärme nur in Temperaturgrade des betreffenden Dampfes oder Gases umzurechnen. Führt man in die Formel (III) noch die Molekülzahl ein, so erhält man ganz allgemein ähnlich wie bei Dühring

$$\text{(V)} \quad (p + z)(v - x) = b\, n\, (1 + \alpha)^T$$

$$\text{oder} \quad \pi\, n \cdot y = b\, n\, (1 + \alpha)^T$$

$$\pi\, y = b (1 + \alpha)^T = b \left(\frac{T_0 + 1}{T_0}\right)^T.$$

Aus Gleichung (IV) erhält man als Grenzwert für $v_0 - x$, wenn man Unterkühlung annimmt, so dass eine Verflüssigung des Gases bei Abkühlung bis unter den Siedepunkt nicht eintritt, beim absoluten Nullpunkt, $v_0 - x = \frac{v - x}{(1 + \alpha)^T}$, also, wenn man $v - x = 1$ setzt,

$$v_0 - x = \frac{1}{(1 + \alpha)^T} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2{,}71828};$$

will man jedoch die Verdichtung bei der Verflüssigung in Rechnung ziehen, so erhält man den Grenzwerth $v_0 - x$ nach Formel (IV), indem man setzt

$$v_0 - x = \frac{v - x}{(1 + \alpha)^{T + \frac{w}{cp}}},$$

worin w die Verflüssigungs- und cp die spezifische Wärme des Gases ist, also für $v - x = 1$

$$v_0 - x = \frac{1}{(1 + \alpha)^{T + \frac{w}{cp}}}$$

Andererseits kann man auch von dem bei 0° gegebenen Zwischenvolumen $(v - x)$ ausgehen und die Volumverkleinerung wie oben die Volumvergrösserung ermitteln. In diesem Falle wird das Volumen nach der Temperaturabnahme um 1° gleich

$$(v - x) - (v - x) \alpha = (v - x)(1 - \alpha),$$

nach 2° Temperaturerniedrigung gleich $(v - x)(1 - \alpha)^2$, nach T° gleich

$$v_0 - x = (v - x)(1 - \alpha)^T.$$

Setzt man $v - x = 1$, so wird

$$v_0 - x = (1 - \alpha)^T$$

oder, wenn man auch die Verdichtung bei der Verflüssigung mit berücksichtigt,

$$v_0 - x = (1 - \alpha)^{T + \frac{w}{cp}}.$$

Diese Formel muss für $v_0 - x$ denselben Grenzwert ergeben, wie die oben nach derselben Betrachtungsweise abgeleitete Formel

$$v_0 - x = \frac{1}{(1 + \alpha)^{T + \frac{w}{cp}}}.$$

Aus den beiden Formeln ergiebt sich die Beziehung

$$(1 - \alpha)^T = \frac{1}{(1 + \alpha)^T}$$

bezw.

$$(1 - \alpha)^{T + \frac{w}{cp}} = \frac{1}{(1 + \alpha)^{T + \frac{w}{cp}}};$$

dieselbe trifft mit sehr grosser Annäherung zu, da $\frac{1}{1 + \alpha} = 1 - \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 + \cdots$ ist und die höheren Potenzen α von α gegen α vernachlässigt werden können. Die von mir abgeleitete Definitionsgleichung

$$v - x = (v_0 - x)(1 + \alpha)^T$$

bezw.

$$u_t = u_0 (1 + \alpha)^T$$

führt jedoch, wie dies ja nicht anders zu erwarten ist, zu Widersprüchen mit den Beobachtungen, wenn man α nicht, entsprechend der neuen Bedingungsgleichung, aus den Beobachtungsthatsachen ableitet. Aus den Versuchen über die Ausdehnung

der Luft und der Gase folgt, dass das Volumen bei einer Temperatursteigerung von 273° C. sich verdoppelt. Nehmen wir an, dass innerhalb dieser Temperaturgrenze die Volumzunahme der Luft noch genau gemessen ist, so erhält man für den neuen Ausdehnungskoeffizienten α aus der Bedingungsgleichung

$$(1 + \alpha)^{273} = 2$$

den Wert $\alpha = 0{,}00256$. Aus theoretischen Gründen, welche erst später angeführt werden sollen, dürfte α für alle Stoffe annähernd denselben Wert besitzen, wenn, wie dies ja schon oben betont wurde, die Ausdehnung lediglich auf das Zwischenvolumen bezogen wird. Zur Prüfung der abgeänderten Zustandsgleichung

$$p\,(v_t - x) = p_0\,(v_0 - x)\,(1 + \alpha)^{T_t - T_0}$$

kann man aus dem Anfangszwischenvolumen $v_0 - x$, dem Anfangsdruck p_0, dem Ausdehnungskoeffizienten α und dem Enddruck p und der Temperatur $T_t - T_0$ das Volumen

$$v_t - x = p_0 \frac{(v_0 - x)\,(1 + \alpha)^{T_t - T_0}}{p}$$

berechnen und die gefundenen Zahlenwerte mit dem durch Beobachtungen gefundenen Dampfvolumen vergleichen. In der nachstehenden Tabelle ist dies geschehen; die ersten vier Reihen sind aus Rietschel's Leitfaden für Heizungs- und Lüftungsanlagen (T. II) entnommen. Es ist gesetzt $p_0 = 0{,}02$, $v_0 - x = 67{,}114$, $t_0 = 17{,}83°$ C, $\alpha = 0{,}00256$, $\log(1 + \alpha) = 0{,}00111$ bezw. 0,0011 von 3,0 Atmosphären ab.

Die dafür gefundenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Dampfspannung		Temperatur	Volumen 1 kg in cbm beob.	Volumen 1 kg in ccbm für $\alpha = 0{,}00256$ ber.	Differenz
in Atmosphär.	in kg pro qm				
0,02	206,7	17,83	67,115	67,115	0,0000
0,04	413,3	29,35	34,722	34,561	0,1610
0,06	620,0	36,56	23,641	23,467	0,174
0,08	826,6	41,92	17,985	17,845	0,140
0,10	1033,3	46,21	14,556	14,434	0,122
0,12	1240,0	49,83	12,239	12,14	0,099
0,15	1549,9	54,37	9,910	9,825	0,085
0,20	2066,6	60,45	7,541	7,485	0,056
0,3	3099,9	69,49	5,141	5,106	0,035
0,4	4133,2	76,25	3,917	3,897	0,020
0,5	5166,5	81,71	3,172	3,162	0,010
0,6	6199,8	86,32	2,672	2,666	0,006
0,7	7233,1	90.32	2,310	2,309	0,001
0,8	8266,4	93,88	2,037	2,039	0,002
0,9	9299,7	97,08	1,823	1,827	0,004
1,0	10334,0	100,00	1,654	1,657	0,003
1,1	11367,4	102,68	1,512	1,517	0,005
1,2	12400,8	105,17	1,391	1,399	0,008
1,3	13434,2	107,50	1,289	1,299	0,010
1,4	14467,6	109,68	1,202	1,213	0,011
1,5	15501,0	111,74	1,127	1,136	0,009
1,6	16534,4	113,69	1,065	1,073	0,008
1,7	17567,8	115,54	1,002	1,014	0,012
1,8	18601,2	117,30	0,9493	0,9617	0,0124
1,9	19634,6	118,99	0,9022	0,9159	0,0137
2,0	20668,0	120,60	0,8598	0,8737	0,0139
2,1	21701,4	122,15	0,8212	0,8355	0,0143
2,2	22734,8	123,64	0,7861	0,8006	0,0145

Dampfspannung in Atmosphär.	Dampfspannung in kg pro qm	Temperatur	Volumen 1 kg in cbm beob.	Volumen 1 kg in cbm für α = 0,00256 ber.	Differenz
2,3	23768,2	125,07	0,7539	0,7686	0,0147
2,4	24801,6	126,46	0,7244	0,7393	0,0149
2,5	25835,0	127,80	0,6971	0,7123	0,0152
2,6	26868,4	129,10	0,6719	0,6871	0,0152
2,7	27901,8	130,35	0,6485	0,6638	0,0153
2,8	28935,2	131,57	0,6267	0,6421	0,0154
2,9	29968,6	132,76	0,6064	0,6219	0,0155
3,0	31002,0	133,91	0,5874	0,6014	0,0140
4,0	41336,0	144,00	9,4484	0,4629	0,0145
5,0	51670,0	152,22	0,3636	0,3783	0,0147
6,0	62004,0	159,22	0,3065	0,3211	0,0146
7,0	72338,0	165,34	0,2652	0,2796	0,0144
8,0	82672,0	170,81	0,2339	0,2482	0,0143
9,0	93006,0	175,77	0,2095	0,2235	0,0140
10,0	103340,0	180,31	0,1897	0,2036	0,0139

Tabelle für Quecksilber.

Spannung mm.	Temperatur °C	Volumen 1 g Quecksilber in ccm beob. v+	Volumen 1 g Quecksilber in ccm ber. v+	Ausdehnungskoeffizient beob.	Differenz der Volumina
0,0200	0	0,0735532	0,0735532	0,00018179	0,0000000
0,0268	10	0,0736869	0,0736723	0,00018180	— 0,0000146
0,0372	20	0,0738207	0,0737944	0,00018181	— 0,0000263
0,0530	30	0,0739544	0,0739198	0,00018183	— 0,0000346
0,0767	40	0,0740882	0,0740484	0,00018186	— 0,0000419
0,1120	50	0,0742221	0,0741802	0,00018189	— 0,0000407
0,1643	60	0,0743561	0,0743154	0,00018193	— 0,0000357
0,2410	70	0,0744901	0,0744544	0,00018198	— 0,0000275
0,3528	80	0,0746243	0,0745968	0,00018203	— 0,0000057
0,5142	90	0,0747586	0,0747429	0,00018209	— 0,0000004
0,7455	100	0,0748931	0,0748927	0,00018216	+ 0,0000188
1,0734	110	0,0750276	0,0750464	0,00018224	+ 0,0000419
1,5341	120	0,0751624	0,0752043	0,00018232	+ 0,0000687
2,1752	130	0,0752974	0,0753661	0,00018241	+ 0,0000996
3,0592	140	0,0754325	0,0755321	0,00018250	+ 0,0001346
4,2664	150	0,0755679	0,0757025	0,00019261	+ 0,0001737
5,9002	160	0,0757035	0,0758772	0,00018272	+ 0,0002170
8,0912	170	0,0758394	0,0760564	0,00018284	+ 0,0002648
11,00	180	0,0759755	0,0762403	0,00018296	+ 0,0003170
14,84	190	0,0761120	0,0764290	0,00018309	+ 0,0003739
19,90	200	0,0762486	0,0766225		
242,15	300	0,0776355	0,0787878		
797,94	360	0,0784891	0,0804022		

Die grösste Abweichung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten beträgt nur 7 %, während der mittlere Fehler etwa 1 % beträgt, also innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Dass die hier abgeleitete Zustandsgleichung auch für Flüssigkeiten von den niedrigsten bis zu den höchsten Temperaturen Gültigkeit besitzt, habe ich in der nachstehenden Tabelle für Quecksilber nachzuweisen versucht. Die Beobachtungsdaten sind aus dem bekannten Tabellenwerk von Landolt und Börnstein entnommen worden.

Der grösste Unterschied zwischen dem berechneten und dem beobachteten Werte für v_t bis zu 200° beträgt 0,0003739 oder noch nicht 0,5 %. Die grösseren Abweichungen bei 300 und 360° dürften nach meinem Dafürhalten auf ungenaue Beobachtungsangaben zurückzuführen sein.

Zum Schluss dieser Arbeit möchte ich noch besonders darauf hinweisen, dass die hier aufgestellte Zustandsgleichung auch für die Uebergangszustände des Verdampfens und der Dissoziation Geltung behält und somit aus dem Dampfvolumen und der Siedetemperatur die Verdampfungswärme oder auch umgekehrt aus der Verdampfungswärme und der Siedetemperatur das Dampfvolumen sich berechnen lässt.

Die vorstehenden Ausführungen, deren Richtigkeit durch die angegebenen Beobachtungen bestätigt worden ist, haben

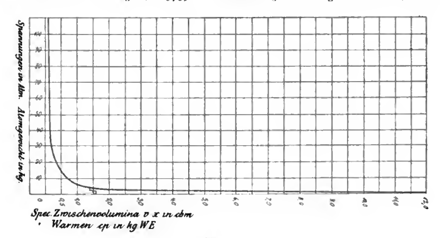


Fig. 110.

bewiesen, dass das auf das Zwischenvolumen bezogene Spannungsgesetz, das sogenannte verbesserte Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz, für alle Stoffe und alle drei Aggregatzustände gilt. Da nun dies Gesetz, in Verbindung mit dem Gesetz von Avogadro die Grundlage der modernen Theorien der Chemie bildet und eine genaue Bestimmung der Atomgewichte ermöglicht hat, so liegt die Annahme nahe, dass zwischen diesen Gesetzen und dem Dulong-Petitschen Gesetze der Atomwärmen, das neben ihm als gleichberechtigtes Bestimmungsmittel der Atomgewichte gedient hat, ein einfacher, gesetzmässiger Zusammenhang besteht. Um diesen inneren Zusammenhang zwischen der allgemeinen Zustandsgleichung der Stoffe

$$(p + z)(v - x) = RT$$

und dem Gesetze der Atomwärmen

$$a\,cp = \text{Const.} = 6{,}4 \qquad (1)$$

aufzudecken, möchte ich darauf hinweisen, dass die Chemiker bei ihren zahlreichen Beobachtungen, in denen es sich in erster Linie, wenn man von den Verbindungs- und Scheidungsvorgängen absieht, um Messung von Gewichts- und Raumgrössen bei konstanter Temperatur handelt, isothermischen Zustandsänderungen untersucht haben.. Die Volum- und Gewichtsänderungen, welche bei den durch die chemischen Vorgänge bedingten Wärme- und Temperaturänderungen sich ergeben, werden vom Chemiker in der Regel nicht stetig untersucht, wie dies z. B. in der Maschinentechnik durch die Arbeitsdiagramme zu geschehen pflegt, sondern in berechtigter Beschränkung nur für ein und dieselbe Temperatur, und zwar entweder für 0° C oder für die Mitteltemperatur von 15° C.

Die Folge davon ist, dass die erhaltenen Versuchsresultate nur einzelne Punkte einer isothermischen Zustandsänderung der untersuchten Stoffe darstellen. Betrachtet man von diesem Gesichtspunkte aus das Gesetz der Atomwärmen, so leuchtet ohne weiteres ein, dass die Atomwärmen, da sie ja für einen unveränderlichen Temperaturpunkt ermittelt werden, durch eine isothermische Zustandsänderung bedingt und demnach durch die Formel der isothermischen Zustandsänderung, d. h. durch die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel $xy = \text{Const.}$ dargestellt werden. Dies entspricht dem wirklichen Sachverhalt, denn das Gesetz der Atomwärmen lautet (1) $a\,cp = 6{,}4$ (vergl. auch Elektrochemische Zeitschrift Heft 7 d. J. Fig. 78).

Hier handelt es sich nun darum, das Gesetz $a\,cp = 6{,}4$ auf die Form der oben abgeleiteten allgemeinen Zustandsgleichung (2)

$$(p + z)(v - x) = RT$$

zurückzuführen.

Aus Gleichung (1) folgt

$$cp = 6{,}4 \cdot \frac{1}{a} = 0{,}57 \cdot \frac{11{,}24}{a} = 0{,}57 \cdot (v - x),$$

da 11,24 das spezifische Zwischenvolumen des Wasserstoffs und somit $\frac{11{,}24}{a} = v - x$, d. h. 2a, gleich dem spezifischen Zwischenvolumen der einzelnen Elemente ist. Die Gleichung

$$cp = 0{,}57 \cdot (v - x) \qquad (3)$$

besagt, dass **die spezifische Wärme bei konstantem Volumen dem spezifischen Zwischenvolumen direkt proportional ist.** Würde man das Gesetz der Atomwärmen auf die spezifische Wärme bei konstantem Volumen beziehen, so würde man, wenn man vom Wasserstoff ebenfalls wieder ausgeht und demgemäss $\frac{cp}{cv} = k = 1{,}326$ setzt, erhalten

$$\left.\begin{aligned} c_v &= \frac{0{,}57}{k} \cdot (v - x) = 0{,}43\,(v - x) \\ c_v &= 0{,}43 \cdot (v - x). \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die in den beiden Gleichungen (3) und (4) auftretenden Konstanten 0,57 und 0,43 sind die spezifischen Wärmen des flüssigen Wasserstoffs oder die doppelten Werte der spezifischen Wärmen des Wasserstoffs in gasförmigem Zustande. Diese Konstanten sind aber die beiden Grundelemente, auf welche sich, wie ich in Heft 8 des IV. Jahrgangs der »Elektrochemischen Zeitschrift« ausführlich nachgewiesen habe, die Atomgewichte der Elemente als einfache Vielfache oder Summen solcher Vielfachen zurückführen lassen. Durch die Gleichungen (1), (2a), (3) und (4) geben vom wärmemechanischen Standpunkte aus Aufklärung über die Herkunft und die Rolle dieser beiden Konstanten. Die dortigen Ausführungen gewinnen hierdurch erheblich an Klarheit und Bedeutung für die theoretische Chemie.

In der mechanischen Wärmetheorie sind von grosser Bedeutung die Zustandsänderungen der Stoffe bei konstantem Druck, Volumen und Wärmeinhalt, welche, wie schon oben erwähnt wurde, namentlich für die Zwecke der Maschinentheorie in ihrem stetigen Verlauf genau untersucht und graphisch dargestellt worden sind. Die Chemiker, denen es, gemäss den Grundgesetzen ihrer Wissenschaft, nämlich den Atomgewichts- und Atomvolumengesetzen von **Dalton**, **Gay-Lussac** und **Avogadro**, nur um die Messung der Gewichte und Volumina bei konstanter Temperatur und um die bei den chemischen Vorgängen entwickelten bezüglich gebundenen Wärmemengen zu thun gewesen ist, haben auf die Zwischenstufen, in welchen die Volumina oder Spannungen mit sinkender oder steigender Temperatur gesetzmässig sich ändern, ihre Aufmerksamkeit nicht gelenkt. Wäre dies geschehen, so würde der enge Zusammenhang der chemischen Vorgänge mit den in der Maschinentechnik so klar untersuchten Arbeitsvorgängen längst klargelegt und die theoretische Chemie als ein besonderer Zweig der mechanischen Wärmetheorie untergeordnet und damit das Ziel erreicht worden sein, das ihr **Bèrthollet** in seinem berühmten, aber wenig gekannten Grundwerk »Versuch einer chemischen Statik« (1802) gestellt hat.

Die Gleichung (2)

$$(p + z)(v - x) = RT$$

geht für gasförmigen Wasserstoff, da in diesem Falle $z = 0$ und $RT = 11{,}24$ ist, über in

$$p\,(v - x) = 11{,}24. \qquad (2)$$

Für $p = 1$ Atmosphäre ist

$$v - x = 11{,}24,$$

d. h. das spezifische Zwischenvolumen des Wasserstoffs bei $T = 273^0$ absolut. Da jedoch in der Gleichung (1) die spezifische Wärme des flüssigen Wasserstoffs cp enthalten ist, so hat man ganz entsprechend auch in Gleichung (2) die cp proportionale Grösse $v - x$ auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, d. h. auf die Siedetemperatur desselben bei $p = 1$ Atmosphäre als Ausgangspunkt zu beziehen.

Nach dem oben aufgestellten Ausdehnungsgesetz der Gase ist jedoch

$$(v_t - x) = (v_0 - x)(1 + \alpha)^{T-T_0} = (v_0 - x) \cdot 1{,}00256^{T-T_0}.$$

Berechnet man nach dieser Formel das spezifische Volumen $v - x$, das für $T = 273$ gleich 11,24 ist, so folgt für $T_0 = 38$ absolut oder -235^0

$$x \cdot 1{,}00256^{235} = 11{,}24,$$

also

$$x = \frac{11{,}24}{1{,}73} = 6{,}4.$$

Die Gleichung (2) geht demnach über in

$$p \cdot (v - x) = 6{,}4 = 0{,}57 \cdot 11{,}24. \qquad (5)$$

Bei isothermischer Kompression erhält man aus Gleichung (5) für verschiedene Werte für p und $v - x$ die Mariottesche Kurve; dieselbe stellt eine gleichseitige Hyperbel dar, welche mit der Hyperbel nach Gleichung (1) vollständig zusammenfällt. (Vergl. Fig. 110.)

Dieses Zusammentreffen kann nach den vorstehenden Ausführungen nicht mehr als zufällig angesehen werden; der Grund dafür ist lediglich darin zu suchen, dass die sogenannten Elemente weiter nichts als besondere Verdichtungsstufen des Wasserstoffs darstellen, in denen die äussere Spannung p durch innere Zugspannung z infolge Bildung von Ein- und Mehrfachatomen ersetzt ist. Wie und durch welche Ursachen eine derartige Atomumlagerung und Atomvereinigung zustande kommt, dies zu ergründen übersteigt meine Kräfte und überlasse ich gern den Alchymisten, um nicht in den Verdacht der Goldmacherei zu geraten.

ÜBER DIE VERWENDBARKEIT DER DISSOCIATIONSTHEORIE BEI ELEKTROLYSE WÄSSRIGER LÖSUNGEN, WELCHE ZWEI ELEKTROLYTE UND EIN GEMEINSCHAFTLICHES ION ENTHALTEN.

Von *J. G. Mac Gregor.*

Schrader,[1] Hopfgärtner[2] und Hoffmeister[3]) haben kürzlich wertvolle Nachforschungen veröffentlicht über die Elektrolyse wässeriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion enthalten, indem sie die Worte für die Ionen, welche in jedem Falle von dem Strom durch einen Teil der Zelle getragen wurden, ermittelten. Ein weiterer Gegenstand der Ermittelungen war die Bestimmung des Effektes, welcher auf den Ionisationsgrad eines mit verschiedenen Mengen eines zweiten Elektrolytes vermischten, in Lösung befindlichen Elektrolyts ausgeübt wird; und obgleich die elektrolytischen Beobachtungen einem so hohen experimentellen Fehler unterliegen, dass die durch sie ermittelten Ionisationskoeffizienten kaum als genau bezeichnet werden dürften, so war es in einigen Fällen doch möglich, zu beweisen, dass der auf den Ionisationsgrad eines Elektrolyts durch die Gegenwart eines anderen in derselben Lösung ausgeübte Effekt derselbe war, wie der durch die Dissoziationstheorie bedingte.

Die Beobachtungen, auf welche hier Bezug genommen wird, sollen dazu verwendet werden, die Anwendbarkeit dieser Theorie in befriedigender Weise zu bestätigen, indem man die Ionisationskoeffizienten in den komplexen Lösungen unabhängig von den elektrolytischen Resultaten ermittelt, ferner durch Berechnung findet, welches die bezüglichen Werte der durch den Strom hinübergeführten Ione auf Grund dieser Theorie sein müssten und dann die durch Rechnung gefundenen Werte mit den durch Beobachtung ermittelten vergleicht. Diesen Beweis habe ich bei allen oben angedeuteten Lösungen angewendet, für welche die einzelnen Daten anwendbar sind, d. h. diejenigen von Schrader enthalten KJ und KCl und H_2SO_4 und $CuSO_4$, die von

[1]) Zur Elektrolyse von Gemischen; Inaug. Diss. Berlin 1897. Auch Ztschr. f. Elch. 3, 4 1898.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, 25, 115, 1898.

[3]) Ibid. 27, 345, 1898.

Hopfgärtner enthalten NaCl und HCl und $BaCl_2$ und HCl. Weiter unten sind die Resultate angegeben.

Entsprechend der Dissoziationstheorie für den Fall, dass eine Lösung N_1, N_2 Grammäquivalent für den Liter zweier Elektrolyte enthält, 1 und 2 ein gemeinsames Ion haben, α_1, α_2 ihre Ionisationskoeffizienten, $u_{\infty 1}$, $u_{\infty 2}$ die äquivalenten Leitungsfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, und v_1, v_2 die Hittorf'schen Wanderungszahlen für die Jone sind, lässt sich das Verhältnis der Zahl der Grammaequivalente der Ione von 1, zu der Zahl der Grammäquivalente der Ione von 2, welche von dem Strom durch einen Teil der Zelle getragen werden (dies Verhältnis wollen wir das Transferenzverhältnis der Ione nennen) durch folgenden Ausdruck wiedergeben:

$$\alpha_1 N_1 v_1 u_{\infty 1} / \alpha_2 N_2 v_2 u_{\infty 2},$$

vorausgesetzt, dass die Lösung genügend verdünnt ist.

Bei Anwendung dieses Ausdrucks auf obige Beobachtungen sind die beiden α und v die einzigen in dem Ausdruck vorkommenden Grössen, deren Bestimmung einige Schwierigkeiten bietet; die beiden N werden bekanntlich durch die Beobachter bestimmt; denn Kohlrausch[4]) hat die u_∞ für eine Temperatur gefunden, welche entweder dieselbe oder annähernd dieselbe ist wie diejenige, bei welcher die elektrolytischen Beobachtungen vorgenommen wurden.

Die Werte für die beiden α wurden bei jeder beobachteten Lösung folgender Gleichung bestimmt:

a) $$\alpha_1 / V_1 = \alpha_2 / V_2.$$

In dieser Formel sind V_1 und V_2 die einzelnen Verdünnungen der Elektrolyte 1 und 2 (d. h. die Quotienten der Volumina jener einzelnen Volumina ausgedrückt in der Volumeneinheit der Lösung, welche, wie man annehmen darf, von 1 und 2 eingenommen werden. von den Zahlen N_1 und N_2 der Grammäquivalente dieser Elektrolyte ausgedrückt in der Volumeneinheit.). Folgende Gleichung drückt das Gleichgewichtsverhältnis aus:

b) $$N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1,$$

eine Gleichung, welche die Gleichheit des Volumens der Lösung und diejenige der Volumina der erwähnten Schichten bestätigt;

c) $$\alpha_1 / V_1 = f_1(V_1), \text{ und } \alpha_2 / V_2 = f_2(V_2),$$

Gleichungen, welche die Konzentration der Ionen in den erwähnten Schichten bei der Temperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen wurde, als Funktionen der Verdünnungen der bezüglichen Elektrolyte in jenen Schichten ausdrücken; die Funktionen f_1 und f_2 sind, wie man annimmt, dieselben wie diejenigen, in welchen die Konzentrationsionen der einfachen Lösungen der betreffenden Elektrolyte in Werten ihrer Verdünnung ausgedrückt werden würden; in jedem Falle sind sie empirisch nach Beobachtungen des Leitungsvermögens einfacher Lösungen bestimmt auf Grund der Annahme, dass der Ionisationskoeffizient für eine einfache Lösung gleich ist dem Quotienten seines äquivalenten Leitungsvermögens durch sein äquivalentes Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung.

Diese Gleichungen wurden graphisch gelöst. Für einfache Lösungen beider Elektrolyten wurden Kurven konstruiert, mit den Konzentrationen als Abscissen und Verdünnungen als Ordinaten; auf den Kurven fanden sich Punkte, welche dieselben Abscissen $\left(\alpha_1 / V_1 = \alpha_2 / V_2\right)$ hatten, und Ordinaten, welche der Bedingung b entsprachen. Der gemeinsame Wert von α_1 / V_1 und α_2 / V_2 und die entsprechenden Werte von V_1 und V_2 wurden dann abgelesen und α_1 und α_2 durch Multiplikation ermittelt.[6])

Dass diese Methode die annähernden Werte für die Ionisationskoeffizienten in solchen Lösungen entsprechend der Dissoziationstheorie ergiebt, wird durch die Thatsache bewiesen, dass es mit ihrer Hülfe möglich war, innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers das Leitungsvermögen verdünnter Lösuugen festzustellen, welches Na Cl und K Cl, Na Cl und H Cl, Na Cl und Ba Cl_2, $K_2 SO_4$ und $Na_2 SO_4$, $Zn SO_4$ und $Cu SO_4$ besitzen; ebenso wurde das Leitungsvermögen verdünnter Na Cl und $K_2 SO_4$ enthaltender Lösungen berechnet vermittelst Koeffizienten, welche in ähnlicher Weise von Gleichungen ermittelt waren, welche für Lösungen, die zwei Elektrolyte, aber kein gemeinsames Ion enthielten, sich anwenden liessen.

Bemerkenswert ist die Annahme der oberen Methode, dass der Ionisationskoeffizient für eine einfache Lösung gleich ist dem Verhältnis des äquivalenten Leitungsvermögens zum äquivalenten Leitungsvermögen bei

[4]) Wied. Ann. 50, 406, 1893.

[5]) Schrader giebt die Temperatur nicht an; daher nehme ich an, dass sie die gewöhnliche Labotoriums temperatur war, nicht weit entfernt von 18° C.

[6]) Zu einer Diskussion obiger Gleichungen und der graphischen Lösungsmethode, siehe Trans. Nov. Scot. Inst. Sci. 9, 101.

unendlicher Verdünnung und daher nur bei ausserster Verdünnung genaue Werte ergiebt und nur unter der Voraussetzung, dass der Grad der Ionisation eines jeden Elektrolyts in einer Lösung derselbe für alle Moleküle und alle Konzentrationen bleibt, und Vereinigungen von Molekulen zu komplexen Molekülen nicht eintritt.

Die Werte für das Leitungsvermögen, welche zur Bestimmung der Ionisations-Koeffizienten verwendet wurden, waren Resultate der Beobachtungen Kohlrauschs für alle Elektrolyte und derjenigen Mc. Intoshs, Mc. Kays und Archibalds, welche in den früher genannten Zeitschriften veröffentlicht waren.

Die Beziehung von Hittorfs Wanderungszahlen für die Ione der Elektrolyte in einer komplexen Lösung zu ihren Werten für einfache Lösungen ist durch die Dissoziationstheorie noch nicht endgültig festgelegt, wie eben ausgeführt wurde. Gewöhnlich nimmt man an, dass, wenn die Lösung verdünnt ist, die Wanderungsziffer v für das Anion oder Kation eines jeden Elektrolyts dasselbe ist, wie bei einer einfachen Lösung der Konzentration gleich der Konzentration der komplexen Lösung inbezug auf dasselbe Elektrolyt (Annahme a). Wenn aber die Geschwindigkeiten der Ionen eines Elektrolyts in einer genügend verdünnten Lösung nicht direkt durch die Gegenwart anderer Elektrolyte beeinflusst werden, muss man annehmen, dass sie durch die Gegenwart ihrer eigenen ungetrennten Moleküle nicht beeinflusst werden. Es könnte scheinen, dass es mit der Dissoziationstheorie besser im Einklang stände, anzunehmen (Annahme b), dass v für ein Elektrolyt in verdünnter Lösung denselben Wert hat, wie bei einer einfachen Lösung mit einer Konzentration der Ionen, welche der Konzentration der komplexen Lösung gleich ist inbezug auf die freien Ionen solcher Elektrolyte. Für unendlich verdünnte Lösungen lassen sich die beiden Annahmen nicht unterscheiden; für mässige Verdünnungen aber liefert die zweite jedenfalls bessere Resultate. Ich habe mit Hulfe beider Annahmen die Berechnungen uber das Uebertragungsverhaltnis für die verschiedenen Lösungen angestellt und gefunden, dass Annahme b Resultate liefert, welche mit den Beobachtungen besser übereinstimmen wie Annahme a. Die weiter unten angeführten Resultate sind mit der Annahme b ermittelt.

Die Werte der Uebertragungsziffern, welche bei den Berechnnngen verwendet wurden, wurden mit Hulfe von Hopfgärtners Beobachtungen über ihre Werte für Reihen einfacher Lösungen von Na Cl, H Cl und Ba Cl_2 ermittelt.

Die Resultate der Berechnung sind in Tabelle I enthalten, welche in Grammäquivalenten pro Liter die Konzentrationen komplexer Lösungen inbezug auf jedes Elektrolyt angiebt; die Ionisationskoeffizienten sind nach der oben erwahnten Methode gefunden, ebenso die beobachteten und berechneten Werte des Uebertragungsverhältnisses, d. i. das Verhältnis der Zahl der Gramm-Ionen von Natrium (M_{Na}) zur Zahl der Gramm-Ionen von Wasserstoff (M_H), welche durch den Strom hinübergetragen werden. Um die Genauigkeit der Ionisationskoeffizienten zu beweisen, habe ich die Gleichgewichtskonstanten für Na Cl und H Cl nach folgenden Formeln berechnet:

$$C_1 = \frac{\alpha_1 N_1 \, (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_1) \, N_1} \quad \text{und}$$

$$C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 \, (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_2) \, N_2}.$$

Die hiernach gefundenen Werte sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle I.

Lösungen, welche Na Cl und H Cl enthalten.

Konzentration inbezug auf		Ionisations-Koeffizienten für		Gleichgewichts-konstanten für		Uebertragungs-Verhältnis M_{Na}/M_H			
Na Cl	H Cl	Na Cl	H Cl	Na Cl	H Cl	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Differenz in Proz.
0,1	0,9	0,6596	0,7892	1,504	2,906	0,01511	0,01230	−0,00281	−18,6
0,2	0,8	0,6664	0,7909	1,530	2,897	0,03142	0,02782	−0,00360	−11,5
0,5	0,5	0,6734	0,7986	1,518	2,218	0,1024	0,1101	+0,0077	+ 7,5
0,8	0,2	0,6741	0,8036	1,448	2,864	0,5336	0,4303	−0,1033	−19,04
0,9	0,1	0,6759	0,8061	1,437	2,864	0,9469	0,9610	+0,0141	+ 1,5

Wie man sieht, sind die Werte für die Gleichgewichtskonstanten ein wenig verschieden; die grösste Differenz beträgt etwa 6% für Na Cl und 2% für H Cl. Nimmt man aber an, dass ein geringer Prozentfehler bei α zwei oder dreimal, bei C vergrössert wird, so sieht man, dass die Uebereinstimmung genau genug ist, um α als richtig erscheinen zu lassen.

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten für das Uebertragungsverhältnis ist insofern zufriedenstellend, als die Vorzeichen der Differenzen zutreffen; auch die Werte sind nicht zu gross[1]), die negativen Differenzen aber sind etwas zu gross gegenüber denjenigen mit positivem Vorzeichen.

Wenn wir aber die berechneten und beobachteten Werte mit dem Verhältnis des Wertes von Na Cl zu demjenigen von H Cl in der Lösung vergleichen, (samtliche Lösungen hatten dieselbe Konzentration), dann finden wir, dass die berechnete Kurve genau eine gerade Linie wird. Die für die beobachteten Werte herausgerechnete Kurve kreuzt diese Linie mehrmals im Zickzack. Die wenigen Beobachtungen reichen aber nicht aus, um eine genaue Kurve der beobachteten Werte zu ziehen; wenn man aber annimmt, dass die beobachteten Werte sich durch eine gerade Linie darstellen lassen, dann würde diese Linie gegen die Axe des Uebertragungsverhältnisses weniger geneigt sein, als die Linie der berechneten Werte. Die Gleichheit der beiden Linien würde dann hervorgerufen werden, wenn die sich schneller bewegenden Ionen von H gegen die in langsamerer Bewegung befindlichen Na-Ionen stiessen und durch diese in ihrer Bewegung verlangsamt werden würden. Trotz der geringen Neigung der Linie der beobachteten Werte zu der Linie der berechneten Werte halten die berechneten Werte sich doch deutlich innerhalb der Grenze von Beobachtungsfehlern, deren Unterschiede allerdings notgedrungen ziemlich bedeutend sind. Daher ist es klar, dass bei diesen Lösungen die Dissoziationstheorie ein so strenger Beweis ist, wie er gegenwärtig sich nur erbringen lasst, für die Möglichkeit, die Resultate der Elektrolyse genau zu bestimmen.

Lösungen, welche K J und K Cl enthalten.

Leider finden sich sowohl für das Leitungsvermögen wie für die Uebertragungsziffer von K J nur ausserordentlich wenige Daten, denn die von **Schrader** geprüften Lösungen betrugen an Zahl nur vier. Tabelle II enthält die Resultate der Berechnungen.

Tabelle II.
Lösungen, welche K J und K Cl enthalten.

Konzentration inbezug auf		Ionisations-Koeffizienten für		Gleichgewichts-konstanten für		Uebertragungsverhältnis M_J M_{Cl}			
K J	K Cl	K J	K Cl	K J	K Cl	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Differenz in Proz
0,02595	0,02571	0,9071	0,9020	0,466	0,430	0,9968	1,0050	+ 0,0080	+ 0,8
0,03442	0,04748	0,8644	0,8583	0,449	0,427	0,7037	0,7228	+ 0,0191	+ 2,7
0,03074	0,06176	0,8700	0,8611	0,534	0,495	0,5000	0,4968	—0,032	— 0,6
0,01992	0,03720	0,8928	0,8822	0,423	0,379	0,4864	0,5353	+ 0,0489	+ 10,1

Der Wechsel in den berechneten Werten der Gleichgewichtskonstanten ist grösser als in früheren Fällen, liess sich aber nicht vermeiden, da zur Information so wenig Stoff geboten war, und ebensowenig Mitteilungen über den Wechsel des Leitungsvermögens von Lösungen des Jodids mit Konzentration. Soviel aber ist sicher, dass man die Ionisationskoeffizienten als ziemlich richtig ansehen kann.

Auch die Uebereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten des Uebertragungsverhältnisses ist weniger zufriedenstellend als früher, da die positiven Differenzen viel zu gross sind im Verhältnis zu der einzigen negativen Differenz. Alles in allem aber darf man sagen, dass diese Werte mit den durch Berechnung gefundenen Werten des Uebertragungsverhältnisses ziemlich übereinstimmen.

[1]) Die beobachteten Werte und das Mittel von zwei bis vier Beobachtungen derselben Lösungen.

Lösungen, welche $BaCl_2$ und HCl enthalten.

Die für diese Lösungen erforderlichen Daten sind vollständig vorhanden. Es sind jedoch nur drei beobachtete Werte vertreten, und der Ionisationsgrad von $BaCl_2$ ist natürlich auch noch zweifelhaft. Tabelle III enthält die Resultate der Berechnungen, nachdem die Gleichgewichtskonstanten, auf Grund der Annahme bestimmt sind, dass $BaCl_2$ sich in Ba und 2 Cl zersetzt, nach der Formel:

$$C_1 = \frac{\alpha_1 N_1 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)^2}{(1 - \alpha_1) N_1}, \text{ und}$$

$$C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_2) N_2}.$$

$BaCl_2$ ist hier Elektrolyt I.

Tabelle III.

Lösungen, welche $BaCl_2$ und HCl enthalten.

Konzentration inbezug auf		Ionisations-Koeffizienten für		Gleichgewichts-Konstanten für		Uebertragungsverhältnis $M_{1/2 Ba} : M_H$			
$\frac{1}{2}BaCl_2$	HCl	$BaCl_2$	HCl	$BaCl_2$	HCl	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Differenz in %
0,2	0,8	0,5409	0,7975	0,656	2,939	0,0120	0,0136	+0,0016	+13,3
0,5	0,5	0,5508	0,8092	0,567	2,884	0,0487	0,0519	+0,0032	+ 6,8
0,6667	0,3333	0,5603	0,8115	0,529	2,788	0,0934	0,1041	+0,0107	+11,5

Die Gleichgewichtskonstanten zeigen bedeutende Unterschiede, der grösste Unterschied beträgt etwa 25% für $BaCl_2$ und 6% für HCl, ganz wie man es erwartet hatte; denn in einfachen Lösungen von $BaCl_2$ wechseln diese Konstanten etwa 6 mal so schnell wie bei Lösungen von NaCl. Obgleich daher die unvermeidlichen Fehler bei α von grösserem Einfluss auf das Resultat für $BaCl_2$ sind als für HCl, scheint doch eine weitere Fehlerquelle durch diese in so hohem Masse vergrösserte Veränderung, vielleicht durch die Dissoziation einer kleinen Menge von $BaCl_2$ in BaCl und Cl in Ionen.

Die Uebereinstimmung zwischen den Werten des Uebertragungsverhältnisses ist natürlich nicht so genau wie früher, da die Differenzen, obgleich sie ebenso gross sind wie früher, positives Vorzeichen haben. Betrachtet man dagegen das grosse Feld eines Beobachtungsfehlers und die geringe Anzahl Beobachtungen, so kann man sagen, dass das Resultat ziemlich mit dem durch Berechnung ermittelten Uebertragungsverhältnis übereinstimmt, sogar bei der zweifelhaften Annahme, dass der Ionisationsmodus des Bariumsalzes gleichmässig sei.

Lösungen, welche H_2SO_4 und $CuSO_4$ enthalten.

Die Daten für das Leitungsvermögen von $CuSO_4$ reichen aus und sind richtig; auch diejenigen für H_2SO_4 sind ausreichend, wenn auch spärlich. Wenn die Lösungen wirklich nur zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion enthielten und jedes Elektrolyt nur einen Ionisationsmodus enthielte, dann dürfte man die sichersten Werte für α erwarten. Aber H_2SO_4 zerfällt wahrscheinlich entweder in 2H und SO_4 oder H und HSO_4. Nach Oswald sowie nach Schrader nimmt man an, dass es beide Male in Lösungen von mässiger Verdünnung zersetzt wird; aber H_2SO_4 zerfällt stets entweder in 2H und SO_4 oder in H und HSO_4. Wenn dies der Fall ist, dann muss sich saures Kupfersulfat $Cu(HSO_4)_2$ durch Assoziation freier Ionen gebildet haben. Und ganz unabhängig von dem Ionisationsmodus wird dieses Salz sich durch Assoziation der Moleküle bilden. Dass es sich bilden wird, ist wahrscheinlich, denn es ist Thatsache, dass saure Sulfate mehrerer Metalle, welche mit dem Kupfer verwandt sind, bekannt sind.

Da wir nicht wissen, welche Zusammensetzung die Lösungen wirklich haben, so habe ich angenommen, dass die Säure vollständig in 2H und SO_4 zersetzt wird, ein saures Salz dagegen sich nicht bildet; dies war die einzige Annahme, auf Grund deren ich überhaupt mit der Berechnung beginnen konnte. Die für die Gleichgewichtskonstanten verwendeten Ausdrücke waren:

$$C_1 = \frac{(\alpha_1 N_1)^2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_1) N_1}$$

$$C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{2 (1 - \alpha_2) N_2}$$

Tabelle IV.

Lösungen, welche H_2SO_4 und $CuSO_4$ enthalten.

Konzentration inbezug auf		Ionisations-Koeffizienten fur		Gleichgewichts-Konstanten fur		Uebertragungsverhaltnis $M_H M_{1/2 Cu}$			
$^1/_2 H_2SO_4$	$^1/_2 Cu SO_4$	H_2SO_4	$CuSO_4$	H_2SO_4	$CuSO_4$	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Differenz in Proz.
.02753	.06618	.5928	.3776	.00098	.0125	4.005	4.597	+ 0.592	+ 14.8
.04168	.10446	5529	.3318	.00165	.0143	3.677	4.776	+ 1.099	+ 29.9
.05297	.12607	.5591	.3156	.00261	.0160	3.084	5.339	+ 2.255	+ 73.1
.06326	.11087	.5605	.3114	.00317	.0158	3.014	7.437	+ 4.423	+146.8
.09256	.16702	.6240	.2808	.01003	.0204	3.391	9.002	+ 5.611	165.5
.13753	.24899	.6684	.2445	.0283	.0247	3.285	11.223	+ 7.938	+241.7
.19605	.34673	.6415	.2225	.0457	.0290	2.099	12.430	+10.331	+492.1
.07217	.07135	.5544	.3276	.00316	.0154	10.417	12.309	+ 1.892	+ 18.2
.15453	.14727	6486	.2525	.0254	.0232	3.749	19.639	+15.890	+423.8
.18043	.14830	.6704	2349	.0384	.0240	5.410	25.233	+19.823	+366.4

H_2SO_4 ist das Elektrolyt I. Tabelle IV enthält die Resultate der Berechnungen.

Die durch Berechnung ermittelten Werte der Gleichgewichtskonstanten zeigen eine bedeutende Verschiedenheit, besonders bei der Säure, eine Erscheinung, welche nicht uberraschen durfte, da bei Anwendung einfacher Saurelösungen sich entsprechende Abweichungen gezeigt hatten.

Trotzdem aber zeigen die von Schrader angestellten Beobachtungen uber das Leitungsvermögen obiger komplexer Lösungen, dass nur das Leitungsvermögen der stärkeren Lösungen sich nicht messen lasst, und dass die obigen Ionisationskoeffizienten so gleichsam als annahernd genaue mittlere Werte angesehen werden mussen, und dass folglich das Uebergangsverhältnis wahrscheinlich grösstenteils von einer andern Fehlerquelle herrührt. Daher ist es gut, wenn man sich fragt, welche Wirkung die Bildung von saurem Salz auf diese Unterschiede ausüben würde, wenn der Ionisationsmodus als solcher wie oben angenommen wurde.

Die Verschiedenheit zwischen beobachteten und berechneten Werten für das Uebergangsverhältnis wurde nach der Annahme der Bildung von saurem Salz zu Fehlern bei den beobachteten sowohl wie berechneten Werten führen. Schrader sah den Unterschied zwischen den Konzentrationen inbezug auf freie Saure einer Anzahl, die Anode bei Beginn sowie Beendigung eines Versuches umgebenden, Lösungen als gleich der Zahl der Grammionen des Wasserstoffs an, welche von dem Strome fortgefuhrt worden waren. Als er aber Kupferelektroden verwendete und an der Anode keine Gasentwicklung eintrat, musste jedes einzelne Grammäquivalent von saurem elektrolysierten Salz ein Grammäquivalent freier Säure an der Anode hervorrufen. Da nun die Lösung in der Nachbarschaft der Anode beständig während des Experiments die Zusammensetzung anderte, so mochte wohl einiges saures Salz auch ohne Elektrolyse sich in freie Säure und neutrales Salz zersetzen. Daher ist auch die Annahme des von dem Strom hinubergefuhrten Wasserstoffs mit n Grammaquivalenten sauren elektrolysierten Salzes und m nicht durch Elektrolyse zersetzten Salzes zu gering. Seine Werte fur das Ueberführungsverhältnis würden daher zu klein sein, und zwar um Werte, welche um $n + m$ zunehmen.

Die berechneten Werte würden daher ebenfalls unrichtig und fehlerhaft sein; denn in dem Ausdruck für das Uebertragungsverhaltnis würde N_1 und N_2 um N_3 zu gross sein der Zahl der Grammäquivalente des pro Liter sich bildenden sauren Sulfats, und deshalb müsste auch im Nenner ein weiterer Wert hinzutreten in Höhe von $+ \alpha_3 N_3 \nu_3 \mu_{\infty 3}$. Es ist vielleicht unnötig, die abhangigen Grössen α_3 ν_3 zu prufen, ebenso die neuen und alten Werte α_1, α_2, ν_1 und ν_2; denn ist es klar, dass die be-

rechneten Werte des Uebergangsverhältnisses grösser sein müssen, als sie bei der Gegenwart von saurem Salz in den Lösungen angenommen worden waren, und grösser um Ausdrücke, welche um N_3 wachsen.

Da nun die berechneten Werte um Werte, welche um N_3 wachsen, zu gross sind und die beobachteten Werte, welche um Werte, welche um n + m (n natürlich steigt mit N_3) zu klein sind, so wird der Unterschied zwischen ihnen ziemlich gross sein und um N_3 schnell wachsen, vorausgesetzt, dass m positiv ist. Ist aber m negativ, dann wachsen sie weniger schnell, ceteris paribus, und wenn m negativ und gross ist, dann wachsen sie langsam oder nehmen allmählich ab. Wenn die Unterschiede in Prozenten der beobachteten Werte ausgedrückt sind, dann sind die Fehler bei den beobachteten Werten doppelt gross, und in den Fällen, wo m negativ und genügend gross ist, erreichen die Differenzen ein Maximum schon früher. Nun, da Schrader Kupferelektroden benutzte, musste die Konzentration seiner Lösungen wenigstens bei $CuSO_4$ in der Nähe der Anode während jeden Versuchs zunehmen. Bei den in der ersten Spalte der Tabelle IV aufgeführten Lösungen, welche weniger Säure als Salz enthalten, würde ein Teil des anfangs vorhandenen sauren Salzes im Laufe des Versuchs sich zersetzen, und zwar auf nicht elektrolytischem Wege in Säure und neutrales Salz, d. h. m würde positiv sein. Daher kann man erwarten, dass sowohl die absoluten, sowie die Prozent-Differenzen sich überall schnell vergrössern, und in der That zeigt die Tabelle diese Erscheinung. In der zweiten Spalte, wo mehr Säure als Salz vertreten ist, würde eine Vergrösserung der Konzentration des Salzes wahrscheinlich bei der Bildung von saurem Salz sich ergeben, d. h. m würde negativ sein. In der letzten Lösung, welche mehr einen grossen Teil Säure als Salz enthält, wurde m negativ und ziemlich gross sein. Daher ist, wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist, die Thatsache erwiesen, dass in der zweiten Spalte die Prozentunterschiede anfangs schnell wachsen, ein Maximum erreichen und zuletzt überschreiten.

Die Annahme, dass saures Salz in Lösung befindlich ist, setzt uns daher in Stand, in sehr vollkommener Weise für beide das Zeichen sowohl wie die relative Grösse der Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten des Uebertragungsverhältnisses zu bestimmen.

Bei Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$ haben wir daher weder genügende Kenntnis über die Zusammensetzung der Lösungen, noch auch ausreichende Daten, um die Anwendbarkeit der Dissoziationstheorie zu beweisen. Wendet man aber die Theorie auf eine Versuchsannahme inbetreff der Zusammensetzung, welche, wie aus anderen Gründen bekannt ist, in einem einzigen wichtigen Punkte zutrifft, an, so sind wir imstande, nachzuweisen, dass die Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten Werten derartige sind, wie sie die Vernachlässigung jenes einen Punktes hervorrufen würde.

DAS PRIMÄR-ELEMENT HARRISON.

Dieses neue Element ist auf der Versammlung des Franklin-Instituts vorgeführt worden. Es zeigt gewisse interessante Eigentümlichkeiten, so z. B. eine hervorragende elektromotorische Kraft und eine grosse Gleichmässigkeit bei der Abgabe derselben.

Zwei Modelle des Elements sind vorgeführt worden: das Modell Fig. 112, von geringer Leistungsfähigkeit, bestimmt für den Betrieb von elektrischen Glocken und Warnzeichen, und Modell No. 2 (Fig. 115), von grosser Leistungsfähigkeit.

Das Element Harrison besteht im Prinzip aus einer positiven Elektrode von Bleisuperoxyd, aus einer negativen Elektrode von Zinkamalgam und einem Elektrolyt, der entweder aus verdünnter Schwefelsäure oder aus einem Bisulfat oder Sulfat von Kalium oder von Natrium in Lösung besteht.

Man wendet Bleisuperoxyd bekanntlich schon lange zur Depolarisation an. Diese Substanz ist schon von Wheatstone und De la Rue im Jahre 1843 zu gleicher Zeit mit dem Mangansuperoxyd, das Leclanché schon angewendet hat, beschrieben worden.

Aber man stiess auf Schwierigkeiten, wenn man das Bleisuperoxyd in fester Form zu erhalten suchte und wenn man seine Zersetzung vermeiden musste.

Dies Bleisuperoxyd wird speziell durch die Elektrolyse in einem fast reinen Zustande erhalten durch einen Prozess, der nicht angegeben ist; darnach wird es mit Hülfe von geeigneten hydraulischen Pressen in

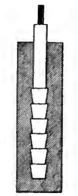


Fig. 111. Positive Elektrode.

feuchtem Zustande komprimiert, entweder um einen Mittelstab aus antimonhaltigem Blei herum oder in einer Art von Korb, welcher 4 Abteilungen enthält, mit einem ebensolchen Mittelstabe.

Die Eigenschaften des amalgamierten Zinks kennt man schon sehr lange; indessen zeigt die Elektrode Harrison eine Eigentümlichkeit. die selbstthätige Amalgamation,

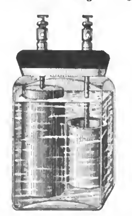


Fig. 112. Element Harrison.

welche zulässt, dass man fast vollständig die lokalen Wirkungen vermeidet.

In der That weiss man, dass amalgamierte Zinkstäbe, die man gewöhnlich gebraucht, nicht allzu praktisch sind; denn das Quecksilber, welches immer die Neigung hat, sich auszuscheiden wegen seiner grossen Dichtigkeit, trennt sich langsam vom Zink, und so muss man von Zeit zu Zeit eine neue Amalgamation vornehmen, wenn man nicht das Metall schnell verschwinden sehen will.

Dieser Gedanke der selbstthätigen Amalgamation scheint einem neuen französischen Patent für Zinkakkumulatoren entlehnt zu sein.

Das Modell No. 1 (Fig. 112), welches, wie wir schon oben gesagt haben, für den Betrieb von Klingeln und anderer kleiner Apparate bestimmt ist, die nur eine unterbrochene Arbeitsleistung und nur einen

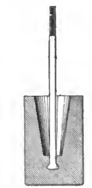


Fig. 113. Negative Elektrode.

schwachen Strom erfordern, hat eine negative Elektrode (Fig. 113), die aus einem reinen Zinkstabe von ungefähr 4 cm Länge und ungefähr $2^1/_2$ cm Durchmesser besteht. Dieser Zinkzylinder ist von einer konischen Höhlung durchbohrt, an derem unteren Ende der Verbindungsstab befestigt ist, dessen oberer, ein Schraubengewinde tragender Teil den Deckel des Elements durchdringt und der bestimmt ist, die negative Polklemme aufzunehmen. Man füllte die Höhlung, welche in dem Zylinder angebracht ist, mit Zinkamalgam an, welches nicht Quecksilber im Ueberschuss enthält.

Da das Zinkamalgam in Beziehung zum reinen Zink, aus dem der Zylinder besteht, positiv elektrisch ist, so ist die erste Einwirkung des Elektrolyts auf die negative Elektrode die, eine

kleine Quantität Quecksilber durch Auflösung einer entsprechenden Quantität Zink frei zu machen. Dieses freie Quecksilber breitet sich auf der Oberfläche des Zylinders aus, der mit dem Elektrolyt und dem Amalgam in Berührung steht. Wenn das Element im Gange ist, so setzt sich diese Thätigkeit unbegrenzt fort, infolge der Auflösung jener oberflächlichen Lage von Zinkamalgam, das sich so unaufhörlich erneuert. Durch diesen Prozess wird, wie man sieht, nur eine geringe Quantität Quecksilber, und zwar genau so viel, wie für die Amalgamation notwendig ist, ausgeschieden, und der Zinkzylinder kann also fast vollständig ohne neue Bearbeitung gebraucht werden.

Die positive Elektrode wird, wie wir oben erwähnt haben, erhalten durch Komprimierung von reinem Bleisuperoxyd um einen antimonhaltigen Bleistab herum, der vorher präpariert worden ist. Der so erhaltene Zylinder hat eine Länge von ungefähr 10 cm und einen Durchmesser von fast 3 cm. Man lässt ihn 48 Stunden lang trocknen; er besitzt dann eine grosse Festigkeit und kann leicht gebraucht werden.

Der innere Widerstand dieses Modells des Elements beträgt 0,15 Ohm; es kann einen Strom von 16 Ampères bei geschlossenem Stromkreise liefern, und seine elektromotorische Kraft beträgt 2,45 Volt.

Die Kurve in Fig. 114 bringt die Verschiedenheit der elektromotorischen Kraft

Fig. 114.

bei einem Harrison-Element Modell 1 und zwei Salmiak-Elementen zur Anschauung, von denen das eine mit Braunstein, das andere mit positiver Kohlen-Elektrode depolarisiert wird; sie beziehen sich auf eine Stromlieferung dieser Elemente während 12 Tage, pro Tag 8 Stunden (d. h. achtundneunzig Stunden), auf einen Stromkreis mit einem Widerstande von 8 Ohm, der alle fünf Minuten abwechselnd durch ein Uhrwerk geöffnet und geschlossen wird.

Nach dieser Arbeitsleistung hatte das Element Harrison noch eine Potentialdifferenz von 1,8 Volt, welches die elektromotorische Kraft der beiden anderen Elemente am Anfang des Versuchs noch übertraf. Man sieht sofort durch einen Blick auf die Kurven, dass die Abnahme des Potentials beim Harrison-Element weniger schnell erfolgt ist, als bei den beiden anderen, trotzdem die Erzeugung von Elektrizität bei diesem Element eine beträchtlich höhere war.

Das Element No. 2 (Fig. 115), welches für starke Ströme bestimmt ist, ist so eingerichtet, dass die wirksame Oberfläche der Elektroden grösser ist, so dass die depolarisierende Thätigkeit sich schneller vollzieht und der innere Widerstand schwächer wird.

Die negative Elektrode besteht aus Zinkkörnern, die auf einem Rost von Zink liegen; sie liegt auf dem Boden des Gefässes und wird durch einen starken, isolierten Kupferstab mit der negativen Klemmschraube, die sich über dem Deckel des Glases befindet, verbunden. Die Amalgamation wird gesichert durch eine kleine Quantität freien Quecksilbers, das auf dem Grunde des Gefässes liegt. Die Vorteile, welche diese Anordnung gewährt, sind interessant: man hat auf die Weise eine

grosse Oberfläche und kann das Zink des Elements vollständig verbrauchen.

Die positive Elektrode besteht aus einem Metallkorb, der in vier Abteilungen geteilt ist, und dessen Verbindungsstab aus isoliertem Kupfer, der als positiver Pol

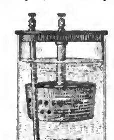


Fig. 115. Harrison-Element. Modell 2.

dient, aus der Flüssigkeit emportaucht. Die vier Abteilungen sind mit Bleisuperoxyd angefüllt, das, wie oben, präpariert ist.

Dieses Element hat eine elektromotorische Kraft von 2,7 Volt und eine Kapazität von 300 Ampère-Stunden und kann vielfach kleine Akkumulatoren ersetzen, z. B. zur Entzündung bei Petroleum-Motoren, ferner für Induktions-Spulen für X-Strahlen, für Telephone und für den Betrieb kleiner elektrischer Motore.

Der Verbrauch dieses Elements ist fast ebenso gross, wie ihn die Theorie angiebt; es ist leicht zu unterhalten und funktioniert immer.

Wenn man als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure anwendet, so ist es sehr wichtig, ganz reine Säure zu nehmen, denn die Unreinheiten, welche die Säure enthalten



Fig. 116.
Positive Elektrode für das Element No. 2.

würde, würden sich auf die positive Elektrode niedersetzen und Lokalströme hervorrufen, welche die Auflösung des Zinks herbeiführen würden. Wenn man über die Güte der Säure nicht Gewissheit hat, so sollte man die Batterie mindestens achtundvierzig Stunden lang stehen lassen, so dass die metallischen Niederschläge, welche die Unreinheit der Zinkelektrode verursachen, entstehen; darauf nimmt man diese heraus und reinigt sie gründlich in fliessendem Wasser, so dass sie vollkommen von allen Unreinheiten befreit wird.

REFERATE.

Galvanische Verkupferung von Aluminium. (L'Électricien 1899. 232.)

Das hierbei zu lösende Problem ist die Verhinderung der Bildung einer Oxydschicht auf der Oberfläche des Aluminiums. Dies kann auf folgendem Wege erreicht werden. Man reinigt zunächst das Aluminium mit einer heissen Lösung eines Alkalikarbonats, wodurch die Oberfläche rauh und porös wird. Hierauf wird es in fliessendem Wasser gewaschen, in heisse 5 pCt. Salzsäure getaucht, mit reinem Wasser gewaschen und in eine verdünnte und schwachsaure Kupfervitriollösung bis zur Bildung eines Ueberzuges gelegt. Nachdem man es zur Entfernung jeder Spur von Chlor mit Wasser gewaschen, bringt man das oberflächlich verkupferte Aluminium in ein Kupferbad, wo dann die Verkupferung bis zum gewünschten Grade durch Einwirkung des elektrischen Stromes fortgesetzt wird. Aluminium mit 6 pCt. Kupfergehalt lässt sich ebenso leicht wie reines Aluminium verkupfern, nur muss man zur ersten Reinigung statt Alkalikarbonat heisse verdünnte Salpetersäure anwenden. Diese Legierung soll sich auch direkt auf galvanischem Wege verkupfern lassen.

Einige Modifikationen galvanischer Elemente. (Engineering. 1899. VIII. 27.)

Die folgenden Modifikationen galvanischer Elemente wurden von Petersen in Kopenhagen vorgeschlagen.

Beim Bunsen'schen Elemente wird die Schwefelsäure durch eine Kochsalzlösung ersetzt, die weder die elektromotorische Kraft, noch den

inneren Widerstand beeinflusst, wie die angestellten Versuche ergeben haben. Bei dieser Anordnung ist eine Amalgamation des Zinks überflüssig. Ein Ersatzmittel für die Salpetersäure lässt sich schon schwieriger finden. Der Autor schlägt hierfür Eisensesquichlorid vor. Ein derartiges Element hat die guten Eigenschaften eines Leclanché-Elementes und ist ausserdem sehr konstant; es giebt stundenlang einen konstanten Strom bis ein Ampère. Seine elektromorische Kraft ist 1,72 Volt und der innere Widerstand einer Zelle von der gewöhnlichen Grösse 0,3 bis 0,4 Ohm. Die elektromotorische Kraft sinkt nur allmählich und nach längerem Gebrauch überzieht sich die poröse Thonzelle mit einem grauen Eisenniederschlag, der sich durch Salzsäure leicht entfernen lässt. Dasselbe Element giebt bei der Anwendung von Eisenchlorür und einer Eisenelektrode an Stelle der Kohle 72 Stunden hindurch einen Strom von 1,2 Ampère bei einer Spannung von 0,537 Volt.

Eine Tauchbatterie mit einer elektromotorischen Kraft von 1,6 Volt kann hergestellt werden, wenn man eine Zink- und Kohlenplatte, die durch hölzerne Querstege von einander isoliert sind, in eine Eisenchloridlösung oder noch besser in eine Lösung von rotem Blutlaugensalz taucht. Eine solche Batterie verträgt eine Stromentnahme von einem Ampère, die während vieler Stunden konstant ist.

Der innere Widerstand eines Daniell'schen Elementes wird durch Anwendung von Magnesiumchlorid an Stelle der Schwefelsäure bedeutend verringert. Mit Kochsalz erzielt man noch bessere Erfolge, aber das sich bildende Sulfat neigt sehr zur Krystallisation, so dass dadurch das Diaphragma zerstört wird. In die Thonzelle stellt man am besten einen Hohlzylinder aus Bleiblech, der unten durch Kupfergaze geschlossen ist und in dem sich die Kupfervitriolkrystalle befinden. Wenn die Batterie nicht gebraucht wird, sollte man die Thonzelle herausnehmen und den Bleizylinder mit den Kupfervitriolkrystallen in eine konzentrierte Kupfervitriollösung stellen.

Akkumulator der Akkumulatoren-Fabrik „Maarssen" (Holland). (Elektrot. Rdsch. 1899, 13. 159.)

Bei diesem Sammler wird unter Fortfall der gewöhnlichen Elektroden ein metallischer Leiter in eine Paste getaucht, mit welcher ein aus mehreren Zellen bestehender poröser Behälter gefüllt ist. Dieser Sammler soll ein schnelles Laden und ein sicheres Entladen unter Vermeidung von Kurzschluss gestatten und eine lange Lebensdauer besitzen.

Eine Thonzelle, welche beliebig gestaltet sein kann, steht in einem Glasgefäss, das die durch die Thonzelle etwa dringende Schwefelsäure aufnimmt. Das Innere des Thongefässes wird durch ausziehbare Scheidewände aus porösem Thon in mehrere Abteilungen geteilt, welche mit der Paste ausgefüllt werden. Diese besteht aus einer Mischung von schwefelsaurem Alkali mit einem Gemisch von Calciumoxalat- oder tartrat und schwefelsaurem Kalk, welches mit Schwefelsäure und Bleioxyden oder Superoxyden zu einem Teig angerührt wird. In dieser Paste stecken die Zinken eines Bleikammes.

Obschon bei diesem Sammler die Anwendung von Bleigittern vermieden ist, so besitzen die betreffenden Elektroden doch eine genügend grosse Oberfläche, um den freien Gang der Jonen zu gestatten und dem Sammler eine grosse Kapazität zu verleihen. Das Formieren der Platten fällt weg, und der Sammler kann wegen des Fehlens des flüssigen Elektrolyten leicht in geladenem Zustande seine Stelle wechseln.

Die Steigerung der Kapazität, wodurch diese Elektroden sich besser als Bleigitter bewähren, beruht darauf, dass der aus der Zusammensetzung des durch die ganze Masse verteilten Sulfats entstehende Sauerstoff die Masse porös macht. Dabei werden die Bleikämme selbst nur unerheblich angegriffen, sodass allein die in den Zellen befindliche Paste sich abnutzt. Das Laden der Batterie kann sofort nach dem Zusammensetzen beginnen.

Es gelingt, bei diesem Sammler die so lästige lokale Wirkung der Schwefelsäure auf die Bleiplatten ganz auszuschliessen, indem wahrscheinlich die organischen Bestandteile an der Reaktion teilnehmen und das auf der positiven Platte gebildete Bleisulfat sich sofort mit dem Calciumoxalat unter Bildung oxalsaurer Bleidoppelsalze umsetzt. Letztere zerfallen unter Einwirkung des Stromes und des aus der Schwefelsäure und dem Natriumsulfat entstehenden Sauerstoffes sofort wieder unter Bildung von beständigem Bleisuperoxyd. An der Anode unterstützt der bei der Zersetzung der organischen Säuren in reichlicher Menge entstehende Wasserstoff die Bildung von Blei.

Reinigen von Metalloberflächen auf elektrolytischem Wege. (Uhlands techn Rdsch. 1899. XV.)

Zur Reinigung benützt man eine Holzwanne, die dieselbe Form wie die später zum Galvanisieren zu verwendende hat, und in dieser werden die Gegenstände als Kathoden dem Strom ausgesetzt. Als Elektrolyt dient entweder eine konzentrierte Lösung von Chlornatrium oder Natriumhydroxyd, doch hat ersteres den Nachteil, dass sich an den aus Kohlenplatten bestehenden Anoden Chlor entwickelt, und letzteres, dass es bei zu starkem Strom schäumt und der Knallgas enthaltende Schaum zu Explosionen Veranlassung geben kann. Der obere Teil der mit zwei Löchern versehenen Anoden wird verkupfert, dann verzinnt und endlich in geschmolzenes Blei getaucht. Um den Ueberzug eines fremden Stoffes (Fett etc.) von der Metalloberfläche zu entfernen, brauchte ein Strom von 20 Amp. auf 920 qcm 15 Min., ein Strom von 140 Amp. kaum 3/4 Min., und mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd liess sich mit einer Stromstärke von 80 Amp. auf 920 qcm eine Eisenoberfläche momentan reinigen. Als Vorteil hebt der Erfinder des Verfahrens, C. F. **Burgess**, hervor, dass jede Berührung mit der Hand ausgeschlossen sei; wegen gleicher Form der Gefässe kann das eine in das andere gesetzt werden,

und das sonst übliche Abbürsten fällt vollständig fort. Die Oxyde und sonstigen metallischen Ueberzüge werden sogleich entfernt, Fett und Schmutz ebenfalls durch das an der Kathode frei werdende Gas. Die Stärke des Stroms muss also für die Gasentwickelung eine geeignete sein. Poliertes Metall verliert durch diese Behandlung seine Politur nicht.

Elektrolyt zum Vergolden von Metallen. Der Erfinder dieses neuen Elektolyten A. Z. von Mazrimmen in Berlin stellte durch eingehende und praktische Versuche fest, dass verschiedene Erd- und Erdalkalimetalle sich aus ihren Salzlösungen in Beisein eines anderen Metallsalzes elektrolytisch leicht fällen lassen. Er fand ausserdem, dass zu der regulinischen Abscheidung der alkalischen Erde Barium und Aluminium, ein Gemenge von Gold- und Kupfercyanür, erforderlich ist. Man erhält durch die Mischung eines Salzes der angegebenen Erdalkali- oder Erdmetalle mit einem Gold- oder Kupfersalz in wässriger und alkalisch zubereiteter Lösung mittels der Elektrolyse hochgelbe und sehr widerstandsfähige Niederschläge, welche zum Vergolden von minderwertigen Metallen geeignet sind, indem dadurch nicht allein viel an Gold gespart, sondern auch eine haltbare und solide Vergoldung erzielt wird. Zur Herstellung des Elektrolyts nimmt man auf 100 Teile destilliertes Wasser 2 Teile Kupfercyanür oder ein anderes, in einer wässrigen Cyankalilösung lösliches Kupfersalz und 1 Teil Goldcyanür und löst dieses Gemenge in Wasser mit Cyankali oder Cyannatron auf. Alsdann löst man 1 Teil Clorsalz oder eines von den eben angegebenen Erdalkali- oder Erdmetallen — geeignet hierzu sind alle in Wasser löslichen Salze der Erd- und Erdkalimetalle — in Wasser auf. Diese wässrige und saure Salzlösung neutralisiert man nun entweder mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien oder Cyankali, giesst dann diese Lösung der ersteren Lösung zu und rührt gut durcheinander. Um aber eine gleichmässig regulinische Fällung dieser drei Metalle zu bewirken, ist es nötig, dem Elektrolyten noch Alkalisalze zuzusetzen; hierzu eignet sich am besten das salpetersaure Ammoniaksalz. Man erzielt aber ein viel besseres Resultat, wenn man dem Elektrolyten so lange 40gradige Salpetersäure zusetzt, bis das in Lösung gewesene Metallsalz ausgefällt ist, und diesen Niederschlag dann durch Zusatz von Aetzammoniak wieder in Lösung bringt; die Auflösung des Niederschlages kann aber auch durch einen Zusatz von Cyankali bewirkt werden. Als Anode nimmt man am besten Gold; aber auch Platin und Retortenkohle eignet sich. Die Stromstärke muss auf ein 1 cbm Kathodenfläche mindestens 30 Ampère bei 4 Volt Spannung betragen. Um den hier beschriebenen Elektrolyten dauernd konstant zu erhalten, ist es nötig, die ausgeschiedenen Metallsalze von Zeit zu Zeit zu ersetzen; es geschieht dies ebenso wie bei der Neubereitung des Elektrolyten; auch ist zur Konstanterhaltung des Elektrolyten ein zeitweiser Zusatz von Blausäure nötig.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder. — Quintin Marino in Brüssel. — D. R. P. 104111.

Zwecks Beseitigung von durch Depolarisationswirkungen an den Elektroden hervorgerufenen Stromverlusten wird als Lösungsmittel für die Metallsalze statt Wasser oder Wasser mit einem geringen Zusatz von Glycerin ausschliesslich reines Glycerin benutzt, wobei die Metallsalze direkt in dem Glycerin aufgelöst werden, falls sie darin löslich sind, oder aber, falls sie darin schwer oder gar nicht löslich sind, vorerst in anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aetzkali, anorganischen oder organischen Säuren aufgelöst und dann erst mit Glycerin vermengt werden.

Herstellung von Draht auf elektrolytischem Wege. — Richard David Sanders in Easthourne, County of Sussex, England. — D. R. P. 104185.

Die Erzeugung des Drahtes auf elektrolytischem Wege erfolgt unter Benutzung eines auf einer Walze leicht ablösbar aufgewundenen Grunddrahtes, der mit der negativen Leitung verbunden ist, in der Weise, dass der Grunddraht, statt wie bislang in tiefe Rinnen der Walze eingesenkt zu werden, auf der zylindrischen Oberfläche oder in so flachen Vertiefungen der Walze angeordnet wird, dass der Draht über die zylindrische Fläche der Walze vorragt, so dass die Schleifkontakte beständig auf dem Grunddraht oder dem niedergeschlagenen Metall aufliegen können.

Verfahren zur Darstellung von Beryllium. — Louis Liebmann in Frankfurt a. M. — D. R. P. 104632 (Zusatz zum Patent 101326).

Durch Zugabe anderer Metalle (Kupfer, Silber, Zink) oder ihrer reduzierbaren Verbindungen zu dem Reaktionsgemisch des Hauptpatentes wird zunächst eine Berylliumlegierung und durch fortgesetzte Anreicherung unter Entfernung des beigemengten Metalles reines Beryllium dargestellt.

Elektrische Sammlerbatterie. — O. Lindner in Brüssel. — D. R. P. 104665.

Die negative Elektrode ist aus stehenden, abwechselnd glatten und gewellten Bleistreifen zusammengesetzt, wobei die Richtung der Wellen der auf einander folgenden Streifen wechselt. Die positive Elektrode wird von über einander liegenden, dachförmig gebogenen, abwechselnd glatten und in aufsteigender Richtung gewellten Platten gebildet, welche am Scheitel mit Aussparungen versehen sind. Durch diese Zusammenstellung sollen das Aufsteigen der sich entwickelnden Gase und der Umlauf des Elektrolyten nach Möglichkeit gefördert werden.

Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenkasten und anderen chemischen Einflüssen und der Feuersgefahr widerstehenden Behältern aus Micanitplatten. — Hermann Johben in Köln-Ehrenfeld. — D. R. P. 104666.

Die an einander stossenden Ränder der im weichen Zustande zu einem Kasten in bekannter Weise zusammengebogenen Micanitplatte sind abwechselnd zugeschärft und geschlitzt, so dass die zugeschärften Ränder der einen Seitenwand zwischen die geschlitzten Ränder der benachbarten Wände eingreifen und nach dem Erstarren des Micanits vollkommen dichte Kanten bilden. Kasten mit dickeren Wänden werden durch Ineinandersetzen mehrerer solcher Kasten hergestellt.

Verfahren zur Ueberwachung elektrolytischer Metallfällungen. — The Electro Metallurgical-Company, Limited in London. — D. R. P. 104793.

Der Umstand, dass bei der Elektrolyse von Chromsalzen bei konstanter Stromstärke die Abänderung der Zusammensetzung des Elektrolyten eine Aenderung der Natur des Niederschlages zur Folge hat, derart, dass je nach der Grösse der Kathode bei einem Ueberschuss an Säure eine Auflösung von Metall, bei Mangel an Säure ein vermehrter Niederschlag auf der Kathode erfolgt, wird zur Ueberwachung von Metallfällungen aus Chromlösungen in der Weise nutzbar gemacht, dass in das elektrolytische Bad mit der Kathode parallel geschaltet eine Probestange eingehängt wird. Die Abmessungen derselben sind so gewählt, dass für die gegebene Stromstärke und bei normalem Gehalt an Säure die Probestange nur mit einem schwachen, sich nicht verstärkenden Metallüberzug versehen wird, während ein Säureüberschuss im Bade ein Verschwinden, ein Mangel an Säure aber eine Verstärkung des Metallniederschlages der Probestange nach sich zieht. Wird diese an einer genügend empfindlichen Wage aufgehängt, deren einer Arm bei seiner Bewegung eine elektrische Glocke zum Ertönen bringt, so wird jede unregelmässige Zusammensetzung des Bades selbstthätig angezeigt.

Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittelst Quecksilberkathode. — Solvay & Cie. in Brüssel. — D. R. P. 104900.

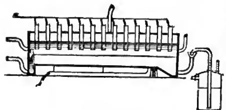


Fig. 117.

Der Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen hat in seinem Inneren behufs Abführung des gebildeten Amalgams eine Ueberlaufwand *C*, über welche das Amalgam hinwegfliesst, während der Zulauf für das regenerierte Quecksilber am entgegengesetzten Ende des Apparates an einer tiefer gelegenen Stelle angebracht ist. Durch diese Anordnung wird eine wesentlich nur oberflächliche Bewegung des Amalgams bewirkt. Man kann die Elektrolyse vermittelst dieses Apparates in der Weise ausführen, dass der Elektrolyt in gleicher Richtung wie das Amalgam hindurchgeführt wird und so die Bewegung des letzteren unterstützt.

Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Anreicherung roher Potaschelaugen auf elektrolytischem Wege. — Baptist Moog in Raab (Győr). — D. R. P. 104910.

Die rohen Potaschelaugen, wie solche z. B. aus den Schlempekohlen der Rübenzucker- und Spiritusfabrikation gewonnen werden, werden in der Kathodenkammer eines elektrolytischen Apparates unter Verwendung einer geeigneten Kalisalzlösung als Anodenlauge dem elektrischen Strom ausgesetzt, um sie so mit Kalihydrat oder aber durch Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenlauge mit kohlensaurem Kalium anzureichern und hierdurch zugleich eine Abscheidung der die Lauge verunreinigenden Salze zu bewirken.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom. — Charles W. Roepper und Joseph William Richards in Bethlehem, Staat Pennsylvania, V. St. A. — D. R. P. 105007.

Das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von chemischen Verbindungen besteht darin, dass man einen Wechselstrom durch einen Elektrolyten leitet, von dem ein Bestandteil, auf die Elektroden elektrolytisch und abwechselnd wirkend, mit dem Elektrodenmaterial eine Verbindung eingeht, die im Elektrolyten und in den an der anderen Elektrode gebildeten Produkten unlöslich ist und von den Elektroden zu Boden fällt. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dass, während an einer Elektrode die unlösliche Verbindung entsteht, an der anderen Elektrode ein Gas in Freiheit gesetzt wird. Bei der Darstellung von Schwefelcadmium z. B. verwendet man Elektroden aus Cadmium und als Elektrolyt eine etwa zehnprozentige Natriumthiosulfatlösung; durch die Lösung sendet man mittelst der Elektroden einen Wechselstrom; dabei wird an jeder Elektrode, so lange sie Anode ist, unlösliches Schwefelcadmium gebildet, während in derselben Elektrode, so lange sie Kathode ist, Wasserstoff frei wird.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat. — Franz Deissler in Berlin. — D. R. P. 105008.

Alkalipersulfat und Alkalipermanganat sollen durch elektrolytische Oxydation von Alkalisulfat und Alkalimanganat ohne Benutzung von Scheidewänden dargestellt werden, indem man die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs dadurch verhindert, dass man die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsprodukten frei hält. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dass man die Anode mit einer Lösung von hohem spezifischen Gewichte und die Kathode mit einer Lösung von geringem spezifischen Gewichte umgiebt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwere Flüssigkeit schichtet, und dass man dafür Sorge trägt, dass dieser Zustand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Es ist indess die Möglichkeit vorhanden, in dem Zersetzungsapparate eine horizontale Scheidewand anzuordnen, wenn dieselbe aus sehr porösen Substanzen hergestellt wird, die der Elektrizität einen geringen Widerstand bieten.

Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphorsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes in kontinuierlichem Betriebe. — Louis Dill in Frankfurt a. M. — D. R. P. 105049.

Das Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Phosphor besteht darin, dass man freie auf 60 bis 70° B. konzentrierte Phosphorsäure mit Kohle gemischt in einem besonderen Apparate der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft und von Zeit zu Zeit

das Phosphorsäure-Kohlegemisch erneuert, ohne den Apparat auseinandee nehmen zu müssen. Es erfolgt unter der Einwirkung des elektrischen Stromes Zersetzung der Phosphorsäure, die anwesende Kohle erhöht

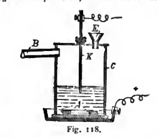


Fig. 118.

die Leitfähigkeit der ersteren und unterstützt den chemischen Vorgang. Der zur Verwendung gelangende Apparat besteht aus einem Elektrolysier-Gefäss *C* mit Einfüllöffnung *E*, Ableitungsrohr *B* und Kohlenelektroden *KA*.

Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Max Haas in Aue in S. — D. R. P. 105 054.

Der insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit geeignete elektrolytische Apparat besteht aus einzelnen durch Elektrodenplatten von einander getrennten Kammern. Behufs Erzeugung einer Flüssigkeitszirkulation von doppelter Zickzackrichtung sind in den doppelpolig wirkenden Elektrodenplatten die Durchtrittsöffnungen abwechselnd bald in der Mitte, bald an den Seiten der Platte reihenweise angeordnet. Man kann die Durchtrittsöffnungen für die Flüssigkeit schräg anlegen, wobei die unter einander liegenden Oeffnungen abwechselnd gekreuzt werden.

Verfahren zur Herstellung von wirksamer Masse für elektrische Sammler. — C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. R. — D. R. P. 105055 (Zusatz zum Patente 95903).

An Stelle des im Hauptpatent geschützten syrupösen Bleilactats wird gereinigtes, bessere wirksame Masse gebendes krystallisiertes Bleilactat verwendet.

Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. — C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. R. — D. R. P. 105056 (II. Zusatz zum Patente 95903 und I. Zusatz zum Patente 105055).

An Stelle des im Hauptpatent angegebenen Bleilactats $(C_3H_5O_3)_2Pb$ wird solches von der Zusammensetzung $C_3H_4O_3Pb$ benutzt. Dieses giebt mit Bleioxyden bei Gegenwart von Wasser eine Paste, welche längere Zeit plastisch bleibt und ohne Störung verarbeitet werden kann. Sie erstarrt zu einem festen klingenden Körper.

Apparat zur Behandlung von Flüssigkeit mit Ozon, insbesondere zur Sterilisierung von Wasser mittelst Ozons. — Baron Henry Tindal in Amsterdam. — D. R. P. 105 083.

Der Apparat zur Behandlung von Flüssigkeit mit Ozon, insbesondere zur Sterilisierung von Wasser mittelst Ozons, besteht aus einem mit fein gelochten Sieben versehenen stehenden Behälter, dessen einzelne Abteilungen durch Ueberleitungsrohre für die Flüssigkeit verbunden sind, so dass das von unten durch den Behälter emporsteigende Ozon in innige Berührung mit der strömenden Flüssigkeit gebracht wird. Die zwei benachbarte Behälterabteilungen verbindenden Ueberleitungsrohre können auch in der Nähe der äusseren Siebplatten einmünden, so dass innerhalb der einzelnen Abteilungen das Wasser eine seiner allgemeinen Stromrichtung entgegengesetzte Strömung ausführt.

ALLGEMEINES.

33 Meilen Aluminiumkabel. Bei den heutigen Kupferpreisen sind die Amerikaner stramm dahinter, Kupfer durch das billigere Aluminium zu ersetzen. Ueber die obige Leitung schreibt »Aluminium World«, New-York: Die Bestellung von 33 Meilen Kabel für die Electric Light Comp. in Hartford ist ein Auftrag von Wichtigkeit und Interesse. Diese Lichtgesellschaft baut einen Betonlangdamm in dem Farmington-Fluss bei Tariville Conn., 11 Meilen von Hartford. Von diesem Wasserfall erzielt die Gesellschaft 2300 PS, die an zwei Maschinen von je 1000 PS und 10000 Volt abgegeben werden. Diese Kraft wird auf einem Aluminiumkabel nach der Kraftstation in der Stadt Hartford übergeführt. Eine Meile von der Stadt wird der Strom auf 2400 Volt reduziert, geht zur Kraftstation und wird dort auf die für Licht und Kraft erforderliche Spannung reduziert. Jedes Kabel hat sieben Litzen, und jede Litze besteht aus Drähten von Aluminium No. 1 Brown und Sharps Drahtleere. Das komplette Kabel hat einen Durchmesser von 26 mm. Die Ersparnis gegenüber Kupfer berechnet die Gesellschaft auf 3500 Dollars.

Lacke für elektrolytische Zellen. Nach »Revue ind.« mischt man a) 8 T. Harz, 20 T. Guttapercha und 10 T. gekochtes Leinöl, b) 150 T. Burgunderpech, 25 T. Guttapercha und 25 T. pulverisierten Bimsstein. Der Bimsstein wird der geschmolzenen Guttaperchamasse zugesetzt und dann das Pech mit dem Ganzen gemischt. Mehrere Lagen des Lackes sind nötig. Die Oberfläche kann mit heissem Eisen geglättet werden. Für kleine elektrische Zellen ist ein Celluloidlack angebracht, den man durch 2 bis 3tägiges Macerieren von Celluloidspänen in Aceton erhält.

Der Widerstand des menschlichen Blutes gegen den elektrischen Strom ist von Turner in London der »Nature« zufolge gemessen worden. Es handelt sich dabei um ein schwieriges Experiment, das erst nach langjährigen Versuchen einigermassen befriedigend durchgeführt werden konnte. Turner nahm 5 Kubikmillimeter ganz frischen Blutes und brachte es zwischen zwei becherförmige Elektroden von 3 mm Durchmesser, die mit Platinschwamm bedeckt waren und in einer Entfernung von $^3/_4$ mm von ein-

ander befestigt wurden. Der Widerstand von gesundem Blute des lebenden Menschen beträgt nach den besten Messungen 150 Ohm. Bei Fällen von schwerer Bleichsucht tritt eine auffallende Veränderung ein, indem der Widerstand bei dieser Krankheit oft um die Hälfte zurückgeht, wahrscheinlich, weil das Blut dann einen ungewöhnlichen Salzgehalt aufweist, der aus der Zerstörung der roten Blutkörperchen hervorgeht.

Ueber die Gefährlichkeit des elektrischen Stromes entnehmen wir der »Zeitschrift für angewandte Chemie« folgende interessante Mitteilungen. Bei der ausserordentlichen Ausdehnung, welche die Errichtung elektrischer Kraft- und Lichtanlagen in den letzten Jahren genommen hat, kann die Vermehrung der Unglücksfälle durch den elektrischen Strom nicht Wunder nehmen. Wohl hat aber die Beobachtung Bedenken erregt, dass Todesfälle durch einen Strom von annähernd 120 Volt herbeigeführt wurden. Man hatte bisher eine Wechselstromspannung von 100 Volt Spannung für absolut harmlos gehalten. Wie Versuche des Professors Weber in Zürich an seiner eigenen Person zeigten, werden bei feuchten Händen und 30 Volt Spannung Finger, Hand, Handgelenk und Arm wie gelähmt, so dass ein Bewegen der Finger, Drehen der Hand, Strecken oder Beugen des Armes nicht mehr möglich ist, und so heftige Schmerzen in Fingern, Händen und Armen eintreten, dass der Zustand nur 5—10 Minuten aushaltbar ist. Die Drähte können, wenn auch mit Mühe, noch losgelassen werden. Bei 50 Volt Spannung dagegen waren bei feuchten Händen augenblicklich alle Muskeln der Finger, Hände und Arme temporär gelähmt, und trotz Aufbietung aller Willenskraft konnten die Drähte nicht mehr losgelassen werden. Die Schmerzen waren so gross, dass der Zustand nur 1—2 Sekunden ausgehalten werden konnte. Bei trockenen Händen und 90 Volt Spannung waren erstere in demselben Augenblicke, in dem die Drähte erfasst wurden, temporär gelähmt, ein Loslassen unmöglich und der Schmerz in Händen und Armen so gross, dass der Beobachter unwillkürlich laut aufschrie. — Auf Grund dieser Versuche ist Weber an dem Schlusse gekommen: »Das Anfassen zweier Wechselstromleitungen mit beiden Händen von trockener Beschaffenheit bringt Gefahren mit sich, sobald die Spannungsdifferenz zwischen diesen Leitungen 100 Volt übersteigt.« In einer Fabrik sind innerhalb 1½ Jahren 4 Todesfälle durch den elektrischen Strom vorgekommen bei einer Spannung von nur 115 Volt, obschon Ingenieure dieselben Leitungen wiederholt berührt hatten, ohne Schaden zu nehmen. Letzterer Umstand ist vermutlich daraus zu erklären, dass die Beamten, in der Erwartung, einen Schlag zu bekommen, die Drähte nur vorsichtig berührt haben und ausserdem durch ihre trockenen Ledersohlen einigermassen isoliert waren, während die Verunglückten nachweislich die Drähte fest angefasst und, da sie barfuss gingen oder mehr oder weniger feuchte Holzschuhe trugen, mit der Erde leitend verbunden waren. Diese Beobachtungen lassen jedenfalls grössere Vorsicht ratsam erscheinen und machen es insbesondere empfehlenswert, auch Niederspannungsanlagen unter denselben Sicherheitsmassregeln auszuführen, wie Anlagen mit hochgespannten Strömen.

Ueber die Verwendung von Aluminium zu Leitungsdrähten teilt die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Folgendes mit: »In einer Zeit, wie der gegenwärtigen, wo durch das gemeinsame Vorgehen einer Finanzgruppe in den Vereinigten Staaten der Kupferpreis auf ein Niveau getrieben worden ist, das er seit der Bildung eines ähnlichen Ringes im Jahre 1889 nicht mehr innegehabt hat, erscheint es als ein wohl begreifliches Mittel der Selbstverteidigung, dass die Elektrotechnik auf Mittel und Wege sinnt, nach Möglichkeit für das rote Metall einen gleichwertigen Ersatz ausfindig zu machen. Aller Voraussicht nach dürfte ein solcher im Aluminium zu finden sein. Aluminium besitzt bei einem spezifischen Gewicht von 2,6 eine Leitfähigkeit, die sich zu der des Kupfers verhält wie 1 : 1,7. Um gleiche Leitfähigkeiten zu erhalten, sind daher die benötigten Kupferquerschnitte von blanken Drähten, Seilen oder Kabeln mit 1,7 zu multiplizieren. Nach dem oben Gesagten ergiebt sich unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte und der Leitfähigkeiten der Paritätspreis für Kupfer aus der Formel:

$$Cu = \frac{Al \cdot 1,7 \cdot 2,6}{8,9}$$

wobei Cu den Preis des Kupfers, Al den Preis des Aluminiums bedeutet. Durch bedeutende und preiswerte Bezüge von Aluminium, sowie durch vorzügliche, eigens dazu hergestellte Fabrikations-Einrichtungen befinden wir uns in der Lage, bis auf weiteres Aluminiumdraht bis 1,4 mm Durchmesser zu einem Preise von 2,70 Mk. pro Kilogramm zu liefern. Setzen wir dementsprechend als Preis von Aluminiumdraht 2,70 Mk. in obige Formel ein, so ergiebt sich der Paritätswert des Kupferdrahtes zu 1,35 Mk., während unter Berücksichtigung der Rohkupferpreise bei Herausgabe dieser Mitteilung in Wirklichkeit Kupferdraht bis 1,4 mm Durchmesser kaum unter 1,90 Mk. geliefert werden kann. Es ergiebt sich somit bei Verwendung von Aluminium eine Ersparnis von 35—40 pCt. Wenn nun auch bei isolierten Kabeln ein sehr wesentlicher Teil dieser Ersparnis durch die Mehrkosten der Isolation entsprechend dem stärkeren Seildurchmesser wieder absorbiert wird, so steht der Verwendung des Aluminiums für blanke Leitungen, seien dieselben massiv oder verseilt, vor allem aber auch für Blitzableiterleitungen nichts im Wege. Allerdings muss bei oberirdischen Leitungen in Betracht gezogen werden, dass die Festigkeit des Aluminiums geringer ist als die des hartgezogenen Kupfers. Immerhin ist es uns gelungen, mittels eines besonderen Bearbeitungsverfahrens die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Festigkeitswerte zu erzielen. Die angestellten Zerreissversuche ergeben:

Drahtdurchmesser	Querschnitt	Länge	Belastung pro	Dehnung
mm	qmm	m	qmm	cm
1,0	0,785	1,0	26,000	20,0
1,5	1,767	1,0	23,000	20,0
2,0	3,142	1,0	23,000	30,0
2,5	4,909	1,0	22,000	30,0
3,0	7,069	1,0	20,000	30,0
3,5	9,621	1,0	20,000	32,0
4,0	12,566	1,0	19,000	32,0
4,5	15,904	1,0	19,000	37,0

Da zur Erzielung gleicher Leitfähigkeit die Querschnitte des Kupfers mit 1,7 multipliziert werden müssen, so ergiebt sich eine beinah gleiche Totalzugfestigkeit, während das Gewicht immerhin nur halb so gross als das einer gleichwertigen Kupferleitung ist. Gerade dieser Umstand dürfte in vielen Fällen, vor allem auch bei oberirdischen Leitungen, bei denen ein grösserer Mastenabstand angewandt werden kann, von nicht zu unterschätzendem Vorteil sein. Aus diesem Grunde dürften Aluminiumdrähte sich auch sehr gut für Trolleyleitungen bewähren, da in Folge des geringen Gewichts trotz des zur Erzielung der Leitfähigkeit grösseren Querschnittes die Spannweiten grösser gewählt werden können und hieraus neben dem billigeren Materialpreis

auch Ersparnisse an Garniturteilen resultieren. Des weiteren spricht für die Verwendung von Aluminiumdraht die Thatsache, dass dieses silberweisse Metall gegen die oxydierenden Einflüsse der Luft sowie des Wassers eine hohe Widerstandsfähigkeit besitzt. Nur von Salzsäure sowie von Alkalien wird es angegriffen. Ein Nachteil des Aluminiums besteht bekanntlich in seiner schwierigen Lötbarkeit. Auf Grund eingehender und langwieriger Versuche sind wir in der Lage, eine völlig einwandsfreie und dauerhafte Verbindung zwischen Aluminiumdrähten herzustellen, and es ist daher möglich, Adern sowie Seile in beliebigen Längen bis zu 300 kg zu liefern. Auf Montagen empfehlen wir der grösseren Einfachheit wegen bei einfachen Drähten aus Aluminium hergestellte Verbindungsmuffen, in welche flüssiges Lotzinn zur Ausfüllung der Hohlräume eingegossen wird.

Diebstahl an Elektrizität. Bekanntlich wird im Reichsjustizamt eine Vorlage über die Bestrafung des Diebstahls an elektrischer Kraft ausgearbeitet. Dazu wird der „Nat.-Ztg.“ mitgeteilt: „Es handelt sich lediglich um strafgesetzliche Bestimmungen, welche die durch die bekannten Reichsgerichtsurteile fühlbar gewordene Lücke auszufüllen haben. Die Meldung mehrerer Blätter, dass die Vorlage auch Schadenersatzansprüche und Strafbestimmungen bei fahrlässiger Betriebsstörung an einer elektrischen Zentrale umfassen soll, ist nicht richtig. Eine derartige Regelung liesse sich nur für Kraftzentralen überhaupt, etwa im Anschluss an die strafgesetzlichen Bestimmungen zum Schutze der Telegraphenanlagen, treffen; für sie liegen bisher nur theoretische Anregungen, aber keine praktischen Bedürfnisse vor.“ — Diese Nachricht ist, wenn zutreffend, sehr merkwürdig. Selbstverständlich liegt ein Bedürfnis der Besitzer von Zentralen vor, für den ihnen verursachten Schaden einen Ersatz von dem Schädiger zu erhalten. Dies ist doch nicht mehr recht wie billig.

Die starke Zunahme des Verbrauches an Kupfer und Blei in Deutschland ist hauptsächlich als eine Folge der in Deutschland mehr als in einem anderen Lande entwickelten elektrischen Industrie anzusehen. Blei wird mit Ausdehnung der Elektrizitätsanlagen neuerdings in grossen Mengen für Akkumulatoren und Kabel gebraucht. Die Erzeugung dieses Metalls ist in Deutschland in letzter Zeit nicht unbeträchtlich gestiegen. Dagegen muss der Bedarf an Kupfer in immer stärkerem Masse durch die Einfuhr von aussen, namentlich aus Nordamerika, gedeckt werden. In den letzten beiden Jahren betrug nach dem „I. T.“ die inländische Erzeugung, die Einfuhr und Ausfuhr von Kupfer und Blei (in Tonnen):

	Kupfer		Blei	
	1897	1898	1897	1898
Inlandsproduktion	29 723	30 757	122 222	136 599
Einfuhr	71 772	78 011	35 092	47 497
Zusammen	101 495	108 768	157 314	184 096
Ausfuhr	9 347	10 608	25 075	22 867
Mithin Verbrauch	92 148	98 160	132 239	159 229

Die Welterzeugung von Kupfer wird für 1897 auf 417 000, für 1898 auf 428 000 t, die von Blei für 1897 auf 696 000, für 1898 auf 777 000 t geschätzt. Im Durchschnitt der beiden letzten Jahre war somit Deutschland an der Gewinnung von Kupfer mit ungefähr 7 %, am Verbrauch von Kupfer dagegen mit 22 1/2 %, ferner an der Gewinnung von Blei mit 17 1/2 % und am Verbrauch von Blei mit rund 20 % beteiligt.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. St. 6006. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd. — Ernest Auguste George Street, Paris, 60 Boulevard Haussmann.

Kl. 21. B. 24 582. Dreipolige Frittröhre. — W. H. Berner, Elberfeld, Herzogstr. 18.

Kl. 21. M. 16 426. Herstellung von Sammlerplatten durch Pressen von nassem Bleischwamm. — Dr. Jacob Myers, Hoorn, Holland.

Kl. 21. P. 10 541. Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden; Zus. z. Pat. 107 725. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co., Hamburg, I. Fehlandstrasse 19h.

Kl. 21. R. 13 184. Negative Elektrode für galvanische Elemente. — Henri de Rufz de Lavison, Paris.

Kl. 21. V. 3162. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden. — William Lawrence Voelker, London, England.

Kl. 21. Sch. 14 869. Schutzhülle für ausserhalb des Batteriegefässes regenerierte und mit dem Elektrolyten getränkte Elektroden. — Hermann Schloss, Berlin, Blumenstr. 74.

Kl. 45. F. 11 155. Verfahren, um auf elektrischem Wege die Dungkraft des Bodens zu erhöhen. — Jean Fuchs, Portoferraio, Insel Elba.

Kl. 48. M. 16 677. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf elektrolytischem Wege. — Pascal Marino, Brüssel.

Erteilungen.

Kl. 12. 108 427. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern; Zus. z. Pat. 100 234. — Anilinöl-Fabrik A. Wülfing, Elberfeld.

Kl. 21. 108 356. Einrichtung zur Bestimmung des Ladezustandes von Akkumulatoren. — Dr. P. Meyer, Rummelsburg b. Berlin, Boxhagenerweg 7/8.

Kl. 21. 108 377. Verfahren zur Herstellung gelochter Bleielektroden durch Prägen. — C. Tiefenthal jr., K. Meyer und F. Neblang, Velbert, Rhld.

Kl. 21. 108 408. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. — Ch. O. Bastian, London.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 124 662. Batteriegefässe mit auswechselbaren Lagerkämmen. Akkumulatorenwerke Zinnemann & Co., Berlin.

Kl. 21. 124 939. Stromsammlerplatte aus einer mit Umrahmung und Querstegen versehenen und einer mittels entsprechender Bohrungen darauf befestigten zweiten Bleiplatte. Emil Polsin, Berlin, Plan-Ufer 6.

Kl. 21. 125 050. Akkumulatorplatte aus plattenähnlichen flach nebeneinander in einem Rahmen gehaltenen wirksamen Korpern. Josef Gawron, Schöneberg, Barbarossastr. 75.

Kl. 21. 125 051. Akkumulatorplatte aus plattenähnlichen, flach übereinander in einem Rahmen gehaltenen wirksamen Körpern. Josef Gawron, Schöneberg, Barbarossastr. 75.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 11. 1. Februar 1900.

SPANNUNGSVERHÄLTNISSE BEI AKKUMULATOREN-ANLAGEN

Von *E. Schiff,* Hamburg.

Die Vorstellungen über die Spannungsverhältnisse beim Laden und Entladen von Akkumulatoren entsprechen vielfach nicht den wirklichen Umständen. Da hieraus Widersprüche zwischen den im Kostenanschlag und Erläuterungsbericht von Projekten enthaltenen Angaben und der wirklichen Ausführung entstehen können, sind die nachfolgenden — auf Neuigkeit keinen Anspruch machenden — Bemerkungen vielleicht nicht ohne Nutzen.

Die zur Ladung in einer Reihe ohne Zusatzmaschine erforderliche Spannungserhöhung bei Nebenschlussmaschinen kann bekanntlich auf zwei Wegen erreicht werden:

a) durch Veränderung der Umlaufszahl,

b) durch Veränderung der Magnetisierung.

Fall a ist dabei seltener und meist nur dann anwendbar, wenn die Lademaschine ihren besonderen Antriebsmotor hat. In den sehr häufigen Fällen, in denen von einer Fabriktransmission angetrieben wird, oder eine sonstige Abhängigkeit von einer Welle mit konstanter Umdrehungszahl vorhanden ist, kann auch die Umlaufszahl der Dynamomaschine nicht geändert werden. In diesen Fällen empfiehlt sich der Mittelweg zwischen a und b, indem die Umlaufszahl ein für allemal auf das annähernd arithmetische Mittel zwischen der normalen und erhöhten gebracht wird und die Regulierung im übrigen mit dem Feldwiderstande erfolgt. Man wähle also z. B. für Dynamo Modell SG_{900} für 120—160 Volt und entsprechend 740—820 Minuten Umdrehungen die Umdrehungszahl konstant gegen 780. Die Entfernung dieser Umlaufszahl von der normalen, das ist der theoretisch günstigsten, ist dann nicht sehr erheblich und die notwendige Veränderung des magnetischen Feldes ebenfalls nicht, sodass dieser Weg sowohl hinsichtlich des guten Arbeitens der Maschine, wie mit Bezug auf den Zweck des abwechselnden Licht- und Ladebetriebes zweckmässig ist.

Hierbei kommt erleichternd in Betracht, dass in der Praxis fast nie eine sehr erhebliche Spannungserhöhung gebraucht wird. Die letzten Schaltzellen, namentlich, wenn sie nur zur Deckung des Spannungsverlustes bei Höchstbelastung des Netzes dienen, sind fast stets so wenig entladen, dass sie nach ganz kurzer Zeit »kochen« oder überhaupt nur selten nachgeladen werden müssen. Die Schaltzellen bedürfen namentlich auch aus folgendem Grunde verhältnismässig seltener und geringerer Ladung: zumeist erfolgt bei Ladung gleichzeitige Stromabgabe in das Netz. Hierbei werden die zwischen Lade- und Entladehebel eingeschalteten Zellen mit einem um den Wert der gleichzeitigen Stromabgabe ins Netz höheren Stromstärke geladen als die übrigen Zellen.

Ausser bei der ersten Ladung tritt daher nur selten das Bedürfnis nach der vollen

Spannungserhöhung auf. Bei einer 110 Volt-Batterie wird meist nicht mehr als 130 Volt höchste Ladespannung gebraucht. Es schadet also auch fast nie, wenn man selbst bei höchster erforderlicher Ladespannung die höchste zulässige Ladestromstarke mit der Maschine nicht erreicht, da hierdurch in der Praxis nur in geringem Maasse eine Verlängerung der Ladezeit erforderlich wird. Im Gegenteil ist sogar für die Haltbarkeit der Batterie und im Interesse der Wirtschaftlichkeit ein Laden mit geringerer als der höchst zulässigen Stromstärke zu empfehlen. Genau wie bei Entladung wächst auch bei Ladung der Nutzeffekt mit dem Faktor Zeit des Produkts Ampèrestunden; das heisst, bei langer Ladezeit und geringer Stromstarke sind weniger Watt nötig, um eine Batterie vollzuladen, als bei grösserer Stromstärke und geringerer Ladedauer. Ausserdem, wie gesagt, ist die längere Ladung mit geringerer Stromstärke der Batterie gesünder. Nichts ist daher falscher, als die verbreitete Maschinistenansicht, es müsse thunlichst mit höchst zulässiger Ladestromstärke geladen werden. Empfehlenswert ist vielmehr die Regel, mit konstanten Watt zu laden, das heisst, entsprechend dem Ansteigen der Spannung mit geringerer Stromstärke.

Die Schwierigkeit, dass man die erforderliche Hochstladespannung nicht erreicht, kommt also zumeist nur bei ersten Ladungen in Frage. Abgesehen davon, dass in solchen Fällen die vorübergehende Erhöhung der Umlaufszahl der Betriebsmaschine durch Regulator-Verstellung (oder, falls hierzu keine Vorrichtung, Beschwerung) häufig ausführbar ist, kann man sich auch folgenden Mittels bedienen.

Man schaltet zur Stammbatterie einen äusseren Widerstand, z. B. eine Lampengruppe, parallel und zu dieser Gruppe die Schaltelemente in Reihe. Diese werden demnach mit einer höheren Stromstärke als die Stammbatterie geladen und dadurch eher »kochen«, d. h. die genugende Spannung erreichen und früher abschaltbar sein. Nachdem dies geschehen, kann die Stammbatterie unter Ausschaltung des Widerstandes mit voller Stromstärke fertig geladen werden.

Bei einer Batterie von 60 Elementen z. B. stelle man also den Ladehebel auf die erste, den Entladehebel auf die zwanzigste Zelle, schalte im Netz Lampen im Stromwerte von etwa 20 Prozent des höchst zulässigen Ladestroms solange ein, bis die ersten zwanzig Elemente vollgeladen sind. Da bei den heutigen Akkumulatoren-Platten die erste Ladung bei höchster Stromstärke etwa 24 Stunden dauert, würde somit eine Nachladung der Stammbatterie um etwa 5 Stunden erforderlich werden.

Auch über die Spannungsvorgange bei Entladungen herrschen vielfach unrichtige Vorstellungen, die das Projektieren beeinflussen. Zum Beispiel beschränkt sich die ganze Regulierungsthätigkeit in der Praxis meist auf eine sehr geringe Zahl von Zellen. Bei 110 Volt Batterien treten während der ganzen Entladung vielfach nicht mehr als 6 Schaltzellen in Wirksamkeit. Auch die Nachtregulierung bei umfangreicheren Anlagen mit Nachtbedarf ist gewöhnlich sehr unbedeutend. Man findet in solchen Betrieben sogar öfter des Morgens die Spannung nicht abgefallen, sondern etwas erhöht, weil die Nachtbelastung im Verhältnis zur Hauptleistung so gering ist, dass sich die Batterie inzwischen »erholt« hat. Man kann daher manchmal auf automatische Regulierung verzichten, ohne die Bedienungszeit ausdehnen zu müssen. Auch genügt es häufig, den automatischen Zellenschalter-Antrieb auf 5—6 von 20 vorhandenen Schaltzellen zu beschranken, was besonders bei nachträglicher Einrichtung des selbstthätigen Antriebes in bestehenden Anlagen in Frage kommt. Auch die Stromstärke, für welche der Apparat vorgesehen wird, kann häufig wesentlich geringer angenommen werden, als die höchste Entladestromstärke.

DIE HERSTELLUNG DES GRAPHITS IM ELEKTRISCHEN OFEN.

Herr E. G. Acheson, der Erfinder des Carborundums, beschäftigt sich seit etwa einem Jahr mit der industriellen Zubereitung des Graphits im elektrischen Ofen. Für gewisse Zwecke kann man den rohen Graphit verwenden; für andere bedarf man eines gereinigten Produktes. Acheson, welcher die zufällige Produktion des Graphits in den Carborundum-Oefen untersuchen konnte, war zugleich im Stande, ein Verfahren für seine

industrielle Zubereitung ins Leben zu rufen. Kurzlich hielt er im Franklin-Institut über diesen Gegenstand einen Vortrag. Nachdem er die Geschichte des Graphits besprochen hatte, erwähnte er dieses Produkt und seine Fabrikation.

Muir beschreibt in dem chemischen Worterbuch von Watt, Ausgabe von 1890, sechs Methoden der Graphitbereitung:

1. Durch Erhitzung von Holzkohle mit flüssigem Eisen und Auflösung desselben in einer Säure.

2. Durch langsame Zersetzung der Cyanwasserstoff-Säure und Kochen des Produkts mit Salpetersäure.

3. Durch Verdampfung der Mutterlaugen, welche aus der Fabrikation der Soda hervorgehen. Diese letzteren schliessen Gemische des Cyans ein, welche sich bei einer gewissen Konzentrierung zersetzen, indem sie Ammoniak und Graphit ergeben.

4. Durch Uebergang des Kohlenoxyds uber zwischen 300 und 400 Grad erhitztes Eisenoxyd.

5. Durch Zersetzung der Schwefelkohle bei hoher Temperatur in Berührung mit metallischem Eisen.

6. Durch Wirkung des Kohlenstoff-Tetrachlorürs auf geschmolzenes Gusseisen.

Ich glaube kaum, dass eine dieser Methoden von industriellem Wert ist; sie sind stets als nur für das Laboratorium geeignet befunden worden, und die Resultate einiger sind sogar bestreitbar.

Die Gebrüder Cowles in Cleveland, Ohio, behaupteten, Graphit in der Ladung ihrer elektrischen Oefen gefunden zu haben.

Die Herstellung des Graphits ist in einem ihrer Patente erwähnt, und sie erwähnen sogar eine Methode, um die Bildung dieses Produktes zu verhindern, welches dem Betrieb ihrer Oefen schädlich sei wegen seiner hohen elektrischen Leitungsfähigkeit.

Die Ursache und Art der Bildung führten zu keiner Untersuchung, und man beschäftigte sich nicht mit ihrer Zubereitung. Sie war wie diejenigen, welche auf der Liste von Muir stehen, zufallig und schädlich. Ein anderes Verfahren der Bereitung des Graphits ist 1872 durch G. Rose beschrieben. Er setzte einen von Kohlenpulver umgebenen Diamanten einer gleichen Temperatur wie der des zerschmolzenen Gusseisens aus, was zur Bildung einer Graphitschicht auf der Oberfläche des Diamants führte.

Endlich wird in der »Encyclopédie britannique« (1890) erwähnt, dass man den Diamant und die gestaltlose Kohle in Graphit umwandeln kann, indem man sie auf hohe Temperatur, welche man mit dem elektrischen Strom erzeugen kann, bringt. Ich komme später noch darauf zurück.

In einer Denkschrift, welche ich dem Franklin-Institut in der Sitzung vom 21. Juni 1893 vorlegte, habe ich von der Bildung eines schwarzen Produktes, bestehend in einer Mischung von Carborundum und gestaltloser Kohle in den Carborund-Oefen gesprochen. F. C. Fritzgerald, Chemiker der Carborundum Company, hat sich über diesen Gegenstand in einem Vortrag vor dem Institut am 11. Dezember 1896 näher ausgesprochen. Die Frage wurde sorgfältig studiert, und ich hatte eine Theorie erfunden, welche die Umwandlung der gestaltlosen Kohle in Graphit angab.

Ich hatte bei meinen ersten Versuchen der Herstellung des Carborundums bemerkt, dass es sich aus Graphit in dem Teil der Ladung, welcher in Berührung mit dem Zylinder aus Koksstücken war, der den Ofen von einem Ende zum andern durchschneidet und auf eine sehr hohe Temperatur durch den Durchgang eines starken elektrischen Stroms gebracht wird, bildete.

Auch hatte ich festgestellt, dass, sobald der Zylinder aus Koks ist, welches aus der bituminösen Kohle gewonnen wird, eine grosse Menge dieser letzteren in Graphit verwandelt wird, obgleich bei Benutzung von Petroleumkoks nur wenig Graphit erzeugt wird.

Indem ich diese zufallige Graphitbildung untersuchte, entdeckte ich, dass dieses Produkt, welches den Zylinder umgab, der Zersetzung des Carborundums, welches ein Siliciumcarbid ist, zu verdanken ist. Nach gewissen bekannten Thatsachen konnte ich die Bildung des Graphits im Innern des Kokszylinders der Zersetzung von verschiedenen, durch die Unreinheiten des Koks erzeugten Carbiden zuschreiben. Aus meinen verschiedenen Versuchen und Beobachtungen kann ich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der verhältnismässig reine Petroleumkoks erzeugt in der Praxis keinen Graphit.

2. Der unreine Koks aus der bituminösen Kohle erzeugt davon grosse Mengen.

3. Je mehr Unreinheiten im Koks vorhanden, je hoher ist der Graphitertrag.

4. Nur ein Teil des Koks des Zylinders wird in Graphit verwandelt. Diese Graphitmenge kann nicht vermehrt werden, selbst wenn man von neuem die Koksreste bei einer Reihe von Operationen benutzt. Der durch die Zersetzung des Carborundums ge-

bildete Graphit ist durch die Thatsache kenntlich, dass er die Form der Krystalle dieser letzteren Zusammensetzung bildet. Er hat jedoch weniger als 1/3 Gewicht des Carborundums und besitzt die schwarze metallische Farbe des natürlichen Graphits; aber er gleicht so in den Dimensionen und in der Form dem Originalkrystall, dass man ihn als sein Graphitebenbild betrachten könnte. Der in dem Zylinder gebildete Graphit ist meist nicht so bestimmt und gut gekennzeichnet, wie der aus dem Carborundum entstehende. Der grösste Teil ist in der Masse der Körner, in welchen er sich gebildet hat, zerstreut. Die in jedem Korn enthaltene Menge variiert mit der Menge von Unreinigkeiten, welche es einschloss. In einigen Fällen sind die ganzen Körner in schonen Graphit umgewandelt; derselbe entsteht, glaube ich, wenn die Körner zum grössten Teil aus Schiefer zusammengesetzt sind.

Zuweilen kommt es vor, dass die Hälfte eines Koksstücks in Graphit verwandelt und dass die andere Hälfte keiner Umänderung unterworfen ist.

Diese beiden bestimmten Arten der Graphitbildung durch Carborundum und Koks sind in der That identisch. In beiden ist die erste Phase stets die Bildung des Carbids; die zweite, die Zersetzung dieses Produkts. Um Carborundum herzustellen, macht man eine Mischung in den gewünschten Verhaltnissen von Koks und Kieselerde, ohne Uebermass des einen oder andern. Beim Bereiten dieser Mischung muss man die Menge der Koksunreinigkeiten berücksichtigen und verhältnismässig die Kieselerdengabe verringern. Was den Zylinder anbetrifft, so ist es die natürliche Mischung des Koks und der Unreinigkeiten, welche das Carbid bei der Abgabe einer gewissen Koksmenge erzeugt. Die in beiden Fällen gebildeten Carbide werden zersetzt, sobald sie eine höhere Temperatur, als die, bei welcher sie gebildet sind, erreichen. Die Art der Zubereitung des Graphits besteht daher im Erhitzen der Kohle mit einem oder mehreren Oxyden bis zu einer genügenden Temperatur, um die Reaktion zwischen den verschiedenen Elementen der Mischung herbeizuführen und die Temperatur so zu erhöhen, bis die gebundene Kohle frei wird. Man ist bei Anwendung der Oxyde nicht beschränkt, denn man kann auch Metalle, ihre Schwefelverbindungen und andere Salze benutzen; aber aus verschiedenen Gründen ist es besser, Oxyde zu nehmen.

Alle Zubereitungsarten des Graphits beruhen auf demselben Prinzip. Jede der sechs von Muir beschriebenen Methoden, sowie die meinige, schliessen als wesentlichsten Teil das Freiwerden der Kohle, ihre Verbindung mit einem oder mehreren Elementen ein; und diese Thatsache erfolgt unter gewissen ungünstigen Verhältnissen oder macht ihre Wiederverbindung mit denselben oder anderen Elementen ganz unmöglich. Durch Moissan wurde bewiesen, dass die Kohle, sobald sie einem grossen Druck im Moment ihrer Trennung von flüssigem Eisen unterworfen wird, die Eigenschaften des Diamants besitzt; unter anderm hat Scheele 1778 erkannt, dass die Kohle, welche sich ohne Druck vom Eisen trennt, die Graphitform besitzt. Die gestaltlose Kohle, die dritte allotropische Form, findet sich niemals im Zustand der Reinheit; sie wird unveränderlich durch Kohle erzeugt, welche in Verbindung mit andern Elementen und in günstigen Verhältnissen zu einer chemischen Wirkung zwischen sich und anderen Elementen führte. Die Graphiterzeugung nach dem System von Rose — durch Erhitzung bis zur Temperatur des Schmelzens eines von Holzkohle umgebenen Diamanten — ist ein bemerkenswerter Beweis des Rückgangs eines Körpers unter Druck zur Form, welche er unter normalen Verhältnissen einnimmt. Man muss hierbei bemerken, dass der Diamant bis zur Temperatur erhitzt wurde, bei der er sich bildet, wie das Experiment von Moissan zeigt, und dass er auch gegen jede chemische Wirkung geschützt war.

Die Umwandlung der Kohle in Graphit durch die durch einen starken elektrischen Strom erzeugte Hitze, eine in der britannischen Encyclopedie erwähnte Thatsache, wurde oft als ausführbar angegeben, obgleich Berthelot durch seine Versuche bewiesen hat, dass die Wärme allein ohne Einfluss auf die Kohle ist; d. h. dass der Graphit nicht in gestaltlose Kohle geändert wird, noch letztere in Graphit, wenn sie in einem Wasserstoff- oder Chlorstrom weissglühend gemacht wird. Dass der Diamant sich in Graphit verwandelt, sobald er zu einer hohen Temperatur, geschützt vor jeder chemischen Wirkung, gebracht wird, ist eine Thatsache, und man könnte sie nach den andern bekannten Vorfällen erwarten; aber es ist nicht bewiesen, dass die Wärme genügt, um die gestaltlose Kohle in Graphit zu verwandeln, und sicherlich geschieht dies weder bei der Temperatur noch unter derselben bei Umformung der Kohle eines Carbids in Graphit.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1899.

Von *Dr. M. Krüger.*

Theoretische Untersuchungen.

In erster Linie seien hier einige Arbeiten genannt, die sich in Widerspruch mit den von der Mehrzahl der Forscher auf elektrochemischem Gebiete angenommenen Theorieen setzen. So wendet sich in einer Abhandlung Neutralisation, Lösung und Elektrolyse[1]) G. Platner gegen die Dissoziationstheorie von Arrhenius und zeigt auf Grund thermochemischer Daten, dass bei der Auflösung von Salzen in Wasser hydrolytische Dissoziation eintritt, d. h. durch Einwirkung von Wasser aus dem Salz Hydroxyd und Säure sich bildet. Eine Fortsetzung dieser Arbeit[2]) bringt eine Reihe thermochemischer Berechnungen. Der Dissoziationshypothese versucht weiterhin G. Platner in seiner Abhandlung über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente von den thermochemischen Daten[3]) auf den Leib zu rücken. Th. Gross macht in einer Arbeit über das Verhältnis zwischen elektromotorischer Kraft und chemischer Wärme in galvanischen Elementen[4]) Einwände gegen die Helmholtz'sche Theorie und giebt einen neuen Weg an, um das Verhältnis zwischen elektromotorischer Kraft und chemischer Wärme zu finden.

Wichtige Beiträge zur Erklärung der Dissoziationskraft von Lösungsmitteln sind von verschiedenen Forschern geliefert worden. Brühl hat früher nachgewiesen, dass dissoziierende Mittel Sauerstoff enthalten und dass die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel, allerdings nicht in strenger Proportionalität, mit diesem Sauerstoffgehalt wächst. Der Grund, dass diese Mittel dissociieren, besteht darin, dass der Sauerstoff in diesen Verbindungen in ungesättigtem Zustande vorhanden ist, indem von den 4 Valenzen, die man nach Brühl annehmen muss, nur 2 abgesättigt sind, so dass unter dem Einfluss der freien Valenzen die Scheidung in Ionen bethätigt und deren Wiedervereinigung verhindert wird. Nachdem durch neuere Untersuchungen auch bei stickstoffhaltigen Körpern dissoziierende Kraft festgestellt wurde, dehnt er diese Hypothese auch auf letztere aus[5]) und zeigt, dass der Stickstoff, welcher bekanntlich drei- und fünfwertig auftreten kann, in Verbindungen, die dreiwertigen Stickstoff enthalten, vermöge der beiden freien Valenzen dissoziierend wirkt. Allerdings ist beim Schwefel, welcher im Schwefelkohlenstoff zweiwertig ist, aber mindestens sechswertig sein kann, eine solche Dissoziationswirkung nicht vorhanden, auch nicht bei den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, die sich stark polymerisieren.

Wie energisch flüssiges Ammoniak Elektrolyte zu dissoziieren vermag, zeigt eine Arbeit von Schröder[6]). Eine bei gewöhnlichem Druck aus Ammoniumnitrat und Ammoniakgas entstehende Flüssigkeit, welche eine wirkliche Lösung von Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak vorstellt, besitzt nämlich eine höhere Leitfähigkeit als eine entsprechende wässerige Lösung. — Dutoit und Aston haben die Theorie aufgestellt, dass nur solche Lösungsmittel dissoziierende Kraft besitzen, welche polymerisiert sind. Bei organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetophenon, Acetonitril, Propionitril, Butyronitril suchten nun Dutoit und Friderich[7]) diese Theorie zu prüfen und gelangten dann zu folgendem Schluss: Die Werte für μ_∞ für denselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln stehen in direkter Funktion mit dem Polymerisationsgrad, in umgekehrter mit dem Viscositätskoeffizienten des Lösungsmittels. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten gelöst in einem nicht polymerisierten Lösungsmittel ist 0. — Durch die Untersuchung von Hans Euler über den Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft, der Dielektrizitätskonstante und der molekularen Beschaffenheit (Polymerisation) von Flüssigkeiten[8]) wird diese Theorie nicht bestätigt, denn Euler findet, dass auch unimolekulare, nicht assoziierte (nicht polymerisierte) Flüssigkeiten gelöste Salze dissoziieren, und dass assoziierte Flüssigkeiten unter Umständen keine dissoziierende Kraft besitzen. Dagegen scheint der von Nernst betonte Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und

[1]) Diese Zeitschr. V. 199.
[2]) Diese Zeitschr. V. 229 und 247.
[3]) Diese Zeitschr. VI. 24.
[4]) Diese Zeitschr. VI. 137.
[5]) Zts. f. phys. Chem. 27, 319.
[6]) J. Russ. Phys. Chem. Ges. 30, 333.
[7]) Bull. d. soc. chim. [3] 19, 321.
[8]) Ztschr. f. phys. Chem. 28,619.



dissoziierender Kraft des Lösungsmittels zu bestehen. Als merkwürdiges Ergebnis dieser Arbeit zeigt sich, dass in Benzonitril die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt — Rich. Abegg bespricht[9]) die Verhältnisse, unter denen reine Substanzen elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, und führt folgendes aus: Wenn reine Substanzen elektrolytisch leiten sollen, so müssen sie dissoziierbar sein, d. h. Komponenten enthalten, welche elektrische Ionenladungen auf sich nehmen können. Dies wird dann der Fall sein, wenn der Molekularzustand ein solcher ist, dass Ionenbildung leicht eintritt, und wenn die Dielektrizitätskonstante gleichzeitig eine hohe ist; denn ein Stoff von hoher Dielektrizitätskonstante befördert die Dissoziation. Ist die Substanz aber polymerisiert, dann wird die Dissoziation nicht leicht eintreten, weil die polymerisierten Moleküle erst in einfache zerfallen müssen. Nun ist in den meisten Fällen eine hohe Dielektrizitätskonstante mit starker Polymerisation verknüpft, die einzigen Verbindungen aber, wie Nitrobenzol, Benzonitril, Aethylnitrat, welche bei hoher Dielektrizitätskonstante nicht polymerisiert sind, können dagegen keine Dissoziation eingehen, weil Kationen C_6H_5 und C_2H_5 erfahrungsmässig nicht auftreten. Daraus folgt, dass alle diese Substanzen keine oder nur geringe elektrolytische Leitfähigkeit haben werden, denn ihre Selbstdissoziation ist aus genannten Umständen nur ganz verschwindend klein. Wohl aber giebt es eine Gruppe von Verbindungen, bei welchen sowohl hohe Dielektrizitätskonstante als auch einfaches Molekul und Leichtigkeit der Ionenbildung zusammentreffen, das sind die geschmolzenen Salze. In diesen ist die Selbstdissociation ausserordentlich hoch, sie sind daher gute Elektrolyte. Das flüssige Ammoniak würde, wenn sich bestätigen sollte, dass seine Leitfähigkeit eine ziemlich gute ist, eine Ausnahme von diesen Gesetzmässigkeiten machen, weil zum mindesten eine Dissoziation desselben nicht gut denkbar ist. — Ueber die Dissoziation mehrwertiger organischer Salze suchte sich Calame[10]) durch Messung der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigungen sowie durch Bestimmung der elektromotorischen Kräfte Aufschluss zu verschaffen. — R. Demhardt[11]) fand, dass eine Beziehung zwischen Fluidität und elektrischer Leitfähigkeit in konzentrierten Lösungen nicht besteht.

Er untersuchte auch die Leitfähigkeit von Oelsäure und ihren Alkalisalzen in Alkohol und Wasser, wobei sich zeigte, dass alkoholische Lösungen von Oelsäure bei bestimmten Gehalten ein Maximum der Leitfähigkeit haben, und dass die Leitfähigkeiten der Alkalisalze bei Verdünnung langsam und dann plötzlich (durch hydrolytische Spaltuug) steigen. Durch die Bildung von sauren Salzen wird dieser plötzliche Anstieg vermindert, es tritt Abnahme der Leitfähigkeit ein und bei fortschreitender Verdünnung durch hydrolytische Spaltung auch des sauren Salzes nochmals eine starke Zunahme der Leitfähigkeit. — Das Verhalten von amphoteren Elektrolyten behandelte Bredig[12]). Unter amphoteren Elektrolyten sind solche verstanden, welche in wässeriger Lösung gleichzeitig sowohl saure wie basische Natur zeigen, so z. B. Diazoniumhydrat, die Oxime, verschiedene anorganische Basen, wie Aluminiumhydroxyd, Zinnsäure, arsenige Säure etc., die Eiweissstoffe, Amidosäuren, auch das Methylorange, welches bekanntlich als Indikator benutzt wird. Ueber die Theorie dieses Indikators bringt Bredig neue Ansichten, die besonders der Küster'schen Auffassung entgegenstehen.

Durch die Bestimmung der Ueberführungszahlen von Zink und Cadmium vermochte G. Kummell[13]) nachzuweisen, dass dieselben, welche bekanntlich in konzentrierten Lösungen infolge der Bildung komplexer Anionen ein anormales Verhalten zeigen, in sehr verdünnten Lösungen normal werden und einem Grenzwert zustreben. — Die Frage, ob in Lösungen Doppelsalze vorhanden sind oder nicht, beantworten durch Leitfähigkeitsversuche an einer Reihe von Doppelsalzen H. C. Jones und N. Knight[14]). Leitfähigkeitsversuche von Doppelsalzen des Kupfersulfats und Kaliumsulfats, sowie von Mischungen von Zinksulfat und Kupfersulfat nahm Archibald[15]) vor, um zu zeigen, dass die Leitfähigkeitszahlen sich nach der Dissoziationstheorie aus den einzelnen Komponenten berechnen lassen, dass also Doppelsalze besonders in verdünnten Lösungen nicht existieren. — In gleicher Weise wurde dies beim Kaliummagnesiumsulfat von Mc. Kay[16]) durchgeführt. — Eine Arbeit von Kohlrausch: die Beweglichkeit elektrischer Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen

[9]) Zts. f. E. Ch. V. 353.
[10]) Zts. phys. Chem. 27, 401.
[11]) Wied. Ann. 67, 325.

[12]) Zts. f. E. Ch. VI. 33.
[13]) Wied. Ann. 64, 655.
[14]) Am. chem. Journ. 22, 110.
[15]) Diese Zeitschr. VI, 46.
[16]) Diese Zeitschr. VI, 111.

bis zu $^1/_{10}$ normaler Konzentration bei 18° [17]) beschäftigt sich mit Untersuchungen, durch welche die elektrische Leitfähigkeit aus dem Gang der Beweglichkeit der Ionen mit der Konzentration berechnet werden kann. — Die Abhandlung von W. Hittorf und H. Salkowski über eine merkwürdige Klasse unorganischer Säuren und ihr elektrolytisches Verhalten [19]) zeigt aus Bestimmungen der Ueberführungszahlen, dass die Verbindung $PtCl_4 \cdot 5\,H_2O$ eine 2basische Saure von der Formel $PtCl_4OH_2 \cdot 4\,H_2O$ ist und dass die Verbindung $AuCl_3 \cdot H_2O$ ganz analog sich verhält. — Die Leitfähigkeit des Chlorzinks hat Schultze [19]) gemessen. — Die Frage, ob verdünnte Gase elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, beantwortet Bouty [20]) aufgrund von Versuchen an Crookes'schen Röhren, Glühlampen und Geissler'schen Röhren dahin, dass die Gase absolute Dielektrika sind, dass man aber beim Ueberschreiten einer bestimmten Spannung eine elektrische Elastizitätsgrenze überschreitet, wodurch disruptive Entladungen eintreten. — Aus Leitfähigkeitsversuchen an Quecksilber-Kohlenstoff und Quecksilber-Stickstoffverbindungen schliessen Ley und Kissel [21]) auf die Konstitution derselben.

Auf der VI. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft sprach Hittorf über das Verhalten des Chroms [22]), das je nach den Versuchsbedingungen die Rolle eines unedlen Metalles (zwischen Zink und Cadmium in der Spannungsreihe stehenden) und eines edlen Metalles vom Charakter des Platins spielen kann. — Wie Versuche von Caspari [23]) darthun, erfolgt die Wasserstoffentwicklung an Elektroden verschiedenen Metalles durchaus nicht bei ein und demselben Potential, dasselbe ist vielmehr je nach dem Metall verschieden, es besteht eine bestimmte Ueberspannung, welche nicht nur die Abscheidung der Metalle aus Lösungen regelt, sondern auch das Verhalten von Lokalelementen bestimmt. — Die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte hat Charles Cornfield Garrard [24]) nach der Methode der Knickpunkte festgestellt. — Ueber Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden unter Verwendung von solchen Verbindungen, welche in der Oxyd- und Oxydulform bestehen, hat Karl Schaum [25]) gearbeitet. — E. Cohen [26]) hat Untersuchungen über die Ursachen des wechselnden inneren Widerstandes von Krystalle enthaltenden Normalelementen angestellt. — K. Kahle [27]) hat über das Silbervoltameter gearbeitet, um Aufschluss über seine Verwendung zur Bestimmung von Normalelementen zu erhalten. Die Versuche zeigen, dass Silber eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit in warmem Wasser besitzt und dass häufig gebrauchte und saure Elektrolyte von Silbernitrat einen zu grossen Niederschlag geben. — G. Meyer [28]) will aufgrund seiner Versuche nachweisen, dass die Palmaer'schen Versuche [29]) nicht als eine Bestätigung der Nernst'schen Theorie der Tropfelektroden gelten können.

Foerster studierte in umfangreichem Massstabe die Vorgänge, welche bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungnn zum Zwecke der Darstellung von Chlorat eintreten [30]). Gegen einige Annahmen Foersters wendet sich Wohlwill [31]), während ersterer [32]) die gemachten Einwände für unbegründet hält. — Ueber den Vorgang an der Aluminiumanode handelt eine sehr bemerkenswerte Arbeit von Konrad Norden [33]), welche besonders auch die ältere Litteratur in kritischer Weise beleuchtet und einen schätzenswerten Beitrag zur elektrochemischen Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom bildet. — Eine interessante Untersuchung über das Verhalten von Membranen verdanken wir W. Bein [34]), worin er nachweist, dass bei Verwendung von Membranen die Ueberführungszahlen Veränderungen erleiden gegenüber denen, welche ohne Verwendung von Membranen erhalten werden. So finden besonders an tierischen Membranen Polarisationen statt, dadurch, dass der Durchgang des Kations erschwert wird.

Stromerzeugung.

a. Elemente.

Von den vielen auch in diesem Jahre bekannt gewordenen Anstrengungen, Primärelemente zu den verschiedensten Zwecken und zu billiger Stromlieferung aufzubauen,

[17]) Wied. Ann. 66, 785.
[18]) Zts. f. phys. Ch. 28, 546.
[19]) Zts. f. anorg. Ch. 20, 333.
[20]) Compt. rend. 129, 152.
[21]) Ber. d. chem. Ges. 32, 1357
[22]) Zts. f. E. Ch. VI, 6
[23]) Zts. f. E. Ch. VI, 37
[24]) Zts. f. E. VI, 214.
[25]) Zts. f. E. Ch. V, 316
[26]) Zts. f. phys. Ch. 28, 723.
[27]) Wied. Ann. 67, 1
[28]) Wied. Ann. 67, 433.
[29]) Zts. f. phys. Ch. 25, 265.
[30]) Zts. f. E. Ch. VI, 11.
[31]) Zts. f. E. Ch. VI, 227.
[32]) Zts. f. E. Ch. VI, 254.
[33]) Zts. f. E. Ch. VI, 159, 188.
[34]) Zts. f. phys. Ch. 28, 439, El. Z. VI, 1.

bieten die meisten nur wenig Interesse, da sie entweder nichts neues bringen oder zu deutlich erkennen lassen, dass Sachkenntnis dabei vollständig mangelte.

Was die mechanische Anordnung anlangt, so ist bei der Primärbatterie Fuller (Engl. Pat. 4903 v. 1898) eine Entleerung der Erregerflüssigkeiten in besondere abschliessbare Vorratskammern durch einfaches Umkehren der Batterie möglich. — Um höhere Spannungen zu erhalten, besteht das galvanische Element der Industriewerke Kaiserslautern (D. R. P. 97713) aus mehreren ineinander geschalteten Kombinationen von Zink und Braunstein.

Ein neues Element von Wischnegorsky[35]) besteht aus Kobalt und Zinn, letzteres in einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von doppelchromsaurem Kalium. Bei dem Element von Exner und Paulsen[36]) befinden sich die Elektroden aus Zink und Bleisuperoxyd in mit Gelatinelösung versetzter Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure, welche noch etwas Querksilbersulfat enthält, um die Zinkelektrode vor der Einwirkung der Säure zu schützen. Ein einfaches Daniell-Normalelement ist von Grotrian[37]) angegeben worden.

Die Depolarisationsmasse von Shaw (Engl. Pat. 6674 v. 1897) bildet ein Gemisch von Bleioxyden und Mangansuperoxyd, welches in einem Sack um die Kohle sich befindet. — Lafargue und Dronet (Engl. Pat 6022 von 1898) setzen der Salpetersäure im Bunsenelement noch Natriumchlorat zu, um die depolarisierende Wirkung zu erhöhen. — Eine Depolarisationsmasse für galvanische Elemente erhalt Platner (D.R.P. 99950)[38]) dadurch, dass er Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd mit chlorsauren Salzen versetzt. — Die Vorzüge der Verwendung von Salmiakcalcidum als Erregerflüssigkeit in Leclanché Elementen beleuchtet ein Artikel in El. Z. VI, 40.

Lesenswert ist eine Abhandlung: Ein Rückblick auf die Entwickelung der primären galvanischen Batterien während der letzten 25 Jahre[39]).

Die chemisehe Energie des Kohlenstoffs sucht Case[40]) dadurch zur Erzeugung elektrischen Stroms auszunützen, dass er eine Ferrichloridlösung einerseits mit Kohle in Berührung bringt, wodurch sich Ferrochlorür und Kohlendioxyd bilden, andererseits mit einer Platinelektrode, an die stets Sauerstoff geleitet wird, sodass durch die Stromwirkung das Ferrochlorür immer wieder oxydiert werden kann.

Hier sei noch einiger Verfahren Erwähnung gethan, durch die Pollak die Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom erreicht. Das dem D. R. P. 99101[41]) und dem Engl. Pat. 933 vom Jahre 1898 zugrunde liegende Prinzip ist allgemein bekannt, der Fortschritt besteht darin, dass durch Verwendung von 5%iger Seifenlösung oder alkalischer Chromoxydlösung die Aluminiumelektrode als Anode schon in einer einzigen Zelle 200 Volt polarisieren kann. Nach dem Verfahren des D. R. P. 98597[42]) werden elektrolytisch leitende Flüssigkeiten verwendet, in welchen synchron bewegte Elektroden angebracht sind, dergestalt, dass nur Stromstösse der gewünschten Richtung und Spannung durch die Vorrichtung passieren können.

b. Akkumulatoren.

Zur Theorie der Blei-Akkumulatoren bringt F. Dolezalek[43]) interessante Beiträge. — Elbs[44]) bleibt aufgrund neuerer Versuche auf seiner Theorie über die Bildung des Bleisuperoxyds im Akkumulator bestehen; es ist ihm nämlich gelungen, Bleidisulfat herzustellen, welches sich mit Wasser unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt. — Die Herstellung von Elektroden und Füllmasse betreffen folgende Patente. Bei der Akkumulatorenplatte von P. F. Ribbe (Engl. Pat 26656 v. 1897) wird die aktive Masse durch eine besondere Hülle aus Celluloid mit entsprechenden Oeffnungen festgehalten. — E. Heyl (Engl. Pat. 4916 v. 1897) stellt positive Elektroden dadurch her, dass er aus feinem Bleidraht ein dichtes Gewebe erzeugt, welches nach Planté formiert wird. Um durch die Flüssigkeiten eine Zerstörung der Drähte und Auseinanderfallen zu verhindern, überzieht er dieselben mit einem dünnen Kautschukhäutchen durch Eintauchen in eine Kautschuklösung und vulkanisiert es darnach. — Durch Umgiessen einer Kupferplatte mit Blei will Paris (Engl. Pat. 23332 v. 1897)

[35]) J. Russ. Phys. Chem. Ges. 30, 11.
[36]) Elt. Rdsch. 23, 25. El. Z. VI, 36.
[37]) Elt. Ztschr. 1899. 5. El. Z. VI, 169.
[38]) Diese Zeitschr. VI, 19
[39]) Diese Zeitschr. VI, 148.
[40]) Electr. World 34, 121.

[41]) Diese Zeitschr. V, 252
[42]) Diese Zeitschr. V, 232
[43]) Zts f. E. Ch. V, 533.
[44]) Zts f. E. Ch. VI, 45

eine besser leitende und leichtere Akkumulatorenplatte herstellen. — Ein von Pollak[45]) (Engl. Pat. 932 v. 1898, D. R. P. 97821) gefundenes Planté-Formationsverfahren besteht darin, dass man durch Anwendung von Spannungen unter 2 Volt zuerst niedere graue bis rote Oxyde des Bleis erzeugt und diese dann mit höheren Badspannungen in Superoxyd überführt. — Siedentopf erzeugt Elektrodenplatten dadurch, dass er zuerst ein weitmaschiges Gitter mit dünnen Gitterstäben aus Blei herstellt und dieses zusammenschiebt, um so möglichst grosse Oberfläche bei geringem Gewicht zu erreichen. D. R. P. 99125. — Eine zur Herstellung von Masseplatten geeignete Bleiverbindung erhält Marckwald[46]) (D. R. P. 99572) durch Anrühren von Bleioxyd mit verdünnter Butter- oder Milchsäure — Alexander Darracq presst eine aus Bleioxyd, Erdkalisulfaten und Ammoniak hergestellte Paste, welche nach dem Trocknen pulverisiert wurde, in die Akkumulatorengitter ein. D. R. P. 99685[47]). — Eine grosse Oberfläche erzielen Lehmann und Mann[48]) (D. R. P. 100131) dadurch, dass sie einen zickzackförmig gestalteten Bleikern mit dreieckigen Lappen aus dünnem Bleiblech versehen. — Hammacher[49]) (D. R. P. 101206) benutzt zur Herstellung der aktiven Masse von Sammlern Gemische aus basischen Bleiphenylaten, — kresylaten und analogen Körpern mit Bleioxyd. — Eine neue Akkumulatorenplatte erhält Hugo Bornträger[50]) dadurch, dass er auf chemischem oder elektrolytischem Wege hergestellten Bleischwamm zu Platten formt und dieselben unter hohem Druck presst, so zwar, dass an den Rändern und in innerhalb verlaufenden Streifen ein sehr hoher Druck von 100 Atm., auf den zwischenliegenden Feldern nur ein sehr geringer von 5—10 Atm. ausgeübt wird. Dadurch wird eine Platte gebildet, bei welcher die Ränder und inneren Streifen tiefer liegen als die Felder, ähnlich wie bei Chokoladeplatten. Diese Platte kann sofort als negative Platte verwendet werden, aus ihr erzeugt man positive durch Planté-Formation.

Neuerdings wendet man sich vielfach auch zur Herstellung zylindrischer Platten, um nicht nur gedrungenere Anordnung, sondern auch grössere Wirksamkeit zu erlangen. Henri Pieper fils[51]) (Engl. Pat. 5705, 1898, D. R. P. 100134) rollen mit Nuten von schwalbenschwanzförmigem Querschnitt versehene Elektroden zum Zylinder auf, so dass die Rippenseite nach innen gekehrt ist und die Rippen parallel zur Axe verlaufen. — Ebenso sind beim Akkumulator von Menges (Engl. P. 30441 v. 1897) die Elektroden konzentrisch angeordnet. — Tribelhorn[52]) (Engl. Pat. 26680 v. 1897, D. R. P. 100776) baut Akkumulatoren in der Weise auf, dass er schusselförmige Platten, welche zu beiden Seiten mit aktiver Masse versehen sind, unter Zwischenlegung von isolierendem Material vertikal übereinander anordnet. Dadurch soll besonders an Raum gespart werden, und weiterhin fallen die zerbrechlichen oder doch sehr teuren Akkumulatorengefässe fort. — Dem Akkumulator Blot ist in El. Z. VI, 53 eine ausführliche Beschreibung gewidmet.

Die Frage, ob Akkumulatoren am besten bei gleicher Stromstärke oder gleicher Spannung zu laden seien, wird von A. A. Cahen und Donaldson[53]) aufgrund von Versuchen dahin beantwortet, dass bei konstanter Spannung die Ladung zwar in wesentlich kürzerer Zeit erfolgt, und die Entladung mit gleichmässiger Spannung vor sich geht, dass aber der Nutzeffekt geringer ist, als wenn mit konstanter Stromstärke geladen wird.

Die Entfernung des Bleisulfats aus Akkumulatorenplatten und die Aufarbeitung der Bleirückstände in Akkumulatorenfabriken behandelt ein Artikel von Hugo Bornträger[54]). Auf die beiden Seiten der Akkumulatorenplatte werden Zinkplatten aufgeschraubt und diese in 25% HCl. gestellt; dadurch wird alles Sulfat in metallisches Blei verwandelt. Aehnlich wird zur Aufarbeitung von Rückständen verfahren. Man bringt dieselben in fein gemahlenem Zustande in 25%ige Salzsäure, stellt starke Zinkstreifen ein und schaufelt alle 6 Stunden um. In wenigen Tagen hat man Bleischwamm sowie Zinkchlorid und Zinksulfat, welch letzteres durch Bariumchlorid am besten in verkäufliches Zinkchlorid übergeführt wird.

Hilfsapparate.

Um die Haltbarkeit von Kohlenelektroden bei der Verwendung als Anoden in verschiedenen Flüssigkeiten festzustellen, hat

[45]) Diese Zeitschr. V, 214.
[46]) Diese Zeitschr. V, 254
[47]) Diese Zeitschr. V, 254.
[48]) Diese Zeitschr. VI, 37.
[49]) Diese Zeitschr. VI, 81.
[50]) Zts. f. E. V, 324.
[51]) Diese Zeitschr. VI, 38.
[52]) Diese Zeitschr. VI, 40.
[53]) Diese Zeitschr. VI, 62. The Electr. Engin 13, 394.
[54]) Zts. f. E. Ch. V, 325.

Jul. Zellner[55]) eine grössere Versuchsreihe durchgeführt. Aus diesen Arbeiten ist Verfasser zu den folgenden Schlussen gekommen. Die Güte einer Kohle hängt nicht von ihrem spezifischen Gewicht ab, sondern blos von ihrer Struktur, geringe Porosität ist günstig. Neutrale oder alkalische Lösungen begünstigen die Haltbarkeit. Sauerstoff wirkt besonders schädlich, Chlor greift weniger an. Der Kohlenverbrauch hängt von der Stromdichte ab. Die Kohlen dauern um so länger, je grösser das Leitvermögen des Elektrolyten ist. Richtiges Verhältnis zwischen dem Widerstand der Kohle und dem des Bades erhöhen die Haltbarkeit, ist das Bad z. B. besser leitend als die Elektrode, so wird dieselbe an der Stelle, wo sie die Oberfläche des Elektrolyten durchschneidet, rasch abgebrochen, ist der Widerstand des Bades grösser als derjenige der Kohle, so wird sie rasch von unten an abgezehrt.

Um elektrische Kohlen besonders widerstandsfähig zu machen, werden dieselben nach dem D. R. P. 102200 der Chemischen Thermoindustrie unter Benutzung von Oxyd-Aluminiumgemischen einem intensiven Glühprozess unterworfen. -- Den Abbrand von zu elektrischen Schmelzungen dienenden Kohlestäben suchen Siemens & Halske (D. R. P. 102964)[56]) dadurch möglichst zu verhindern, dass sie die Kohlen mit Lehm oder Calciumcarbid in geeigneter Weise überziehen. -- Doppelpolige Elektroden fertigt Kellner (D. R. P. 99880)[57]) indem er Drahte, Streifen oder Bänder aus Platin durch eine isolierende, undurchlässige Wand hindurchführt. -- Die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering stellt Elektroden in Form von auf Porzellan etc. eingebrannten Edelmetallen her (Engl. Pat. 23352 v. 1897).

Ein Flüssigkeitswiderstand von Dettmar (D. R. P. 100390)[58]) besteht aus einer um eine Achse bewegliche cylindrische Trommel, in welcher halbseitig Elektroden angebracht sind, sodass durch Drehung der Trommel dieselben mit der Flüssigkeit mehr oder weniger oder garnicht in Berührung kommen. Poröse Gefässe für galvanische Batterien stellt Dobell (D. R. P. 101133)[59]) aus Magnesiumoxyd und Borsäure her.

Ein neues Quecksilber-Voltameter von L. Gurwitsch (D. R. P. 103390)[60]) beruht auf der Messung des Volumens des abgeschiedenen Quecksilbers und gestattet die Messung von Strommengen sowohl durch Einschaltung im Haupt- wie Nebenstrom.

Von F. Peters[61]) ist ein neues Universalstativ für elektrolytische Arbeiten angegeben worden.

Metallurgie und Galvanotechnik.

Von nassen elektrometallurgischen Verfahren liegt wenig Bemerkenswertes vor. Das Cowper Coles'sche Verfahren der Zinkgewinnung aus sulfidischen Erzen (Engl. Pat. 5943 v. 1898) besteht in folgendem. Die Zinkerze werden zu Zinksulfat und Zinkoxyd geröstet, mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, wobei Zink und Kupfer in Lösung gehen. Das Kupfer wird aus der Lösung durch Zink abgeschieden und die Zinklösung mit Bleianoden und scheibenförmigen Eisenkathoden bei 1,67—2,22 Amp. Stromdichte pro qdm elektrolysiert. Aus den Rückständen wird Bleisulfat mit Natronlauge, Gold und Silber hierauf mit Cyankalium ausgezogen. — In einem Vortrage[62]) bespricht Cowper Coles die Mittel, um gute Zinkniederschläge elektrolytisch herzustellen. -- Eine interessante Beschreibung des elektrolytischen Kupferprozesses von Dumoulin, welcher sich von dem Elmore'schen Verfahren dadurch unterscheidet, dass zum Glätten des Kupferniederschlages Schaffellstreifen verwendet werden, giebt Kershaw[63]). — Ueber die neueren Fortschritte der Elektrometallurgie handelt ein Artikel von Andreoli[64]).

Die Gewinnung von Metallen aus dem Schmelzfluss betreffen folgende Verfahren. Zur Darstellung von metallischem Beryllium benutzt Liebmann (D. R. P. 101326)[65]) sauerstoffhaltige Berylliummineralien, welche zuerst mit Fluoriden zusammengeschmolzen werden, um das Silicium daraus zu entfernen. Durch die Elektrolyse der Schmelze wird Beryllium an der Kathode gewonnen. Auch durch gleichzeitige Zugabe von Kohle will Liebmann Beryllium oder Berylliumcarbid im elektrischen Ofen erhalten. Nach dem D. R. P. 104632 werden berylliumhaltige Verbindungen in Gegenwart von Fluoriden des Kupfers, Zinks etc. elektrolysiert, um Berylliumlegierungen zu erhalten. Dieselben lassen sich durch Zugabe der berylliumhaltigen Stoffe weiter an Beryllium anreichen, selbst reines Beryllium kann dadurch erhalten wer-

[55]) Zts. f. E. Ch. V, 450.
[56]) Diese Zeitschr. VI, 128.
[57]) Diese Zeitschr. VI, 19.
[58]) Diese Zeitschr. VI, 38.
[59]) Diese Zeitschr. VI, 81.
[60]) Zts. f. El. Ch. V, 319. El. Z. VI, 129.

[61]) Diese Zeitschr. VI, 158.
[62]) El. Engin. 15, 466. El. Z. VI, 18.
[63]) Diese Zeitschr. VI, 32.
[64]) Diese Zeitschr. V, 236.
[65]) Diese Zeitschr. VI, 81.

den, wenn man die Berylliumlegierungen nach und nach absticht. — P. Lebeau schmilzt zur Isolierung des Berylliumgehaltes im Smaragd denselben mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen, durch Digestion mit gesättigter Ammonkarbonatlösung werden aus der Schmelze 90—95 % der in dem Smaragd vorhandenen Beryllerde gewonnen[66]. — Becker hat sich einen Apparat zur Darstellung von Leichtmetallen patentieren lassen (D. R. P. 104955), der dem Castnerschen Apparat für die Darstellung von metallischem Natrium aus Natriumhydroxyd etwas ähnelt. — In dem von Hanekop (D. R. P. 98766)[67] angegebenen Schmelzgefäss zur Elektrolyse geschmolzener Metallsalze wird die Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine kühlbare Scheidewand, die nicht bis auf den Boden des Schmelzgefässes reicht, bewerkstelligt. — Rossi (U. S. A. P. 609466, 609467) erhält Eisentitanlegierungen dadurch, dass er in einem elektrisch erhitzten Schmelztiegel ein Gemisch von Titansäure, Rutil, Ilmenit oder anderer titanhaltiger Erze in geeigneten Mengenverhältnissen mit Guss- oder Schmiedeeisen und Kohle zusammenschmilzt. — Bezüglich weiterer Schmelzverfahren sei auf das Kapitel Pyroelektrochemie hingewiesen.

Auf dem der Elektrometallurgie nahestehenden galvanotechnischen Gebiete ist manches Interessante zu verzeichnen. F. Foerster[68]) stellte, durch die Mitteilungen v. Hübl's angeregt, Versuche an, um besonders zähes Kupfer galvanisch niederzuschlagen. Er fand, dass zu diesem Zwecke eine Temperatur von 40°, 20procentige saure Kupfersulfatlösung und 1 Amp. Stromdichte besonders günstig sind. Dabei machte er auch die Beobachtung, dass die Gegenwart organischer Substanzen im Bad den Kupferniederschlag brüchig macht, wie dies schon von v. Hubl nachgewiesen wurde. — Durch Versuche mit zinkoxydnatriumhaltigen Lösungen suchen Foerster und Günther[69]) nachzuweisen, dass die Bildung des Zinkschwamms an der Kathode nicht dadurch erfolgt, dass Zinkoxyd die Krystallisation des Zinks stört, sondern dass Zinkschwamm immer entsteht, wenn eine Lösung wenig Zink neben viel Hydroxylionen enthält, wie dies z. B. auch bei alkalischen Bleilösungen bezüglich des Bleies zutrifft. — Quintin Marino verwendet zur Herstellung besonders gut arbeitender galvanischer Bäder als Lösungsmittel für die Metallsalze Glycerin[70]). — Um Messingbäder künstlich zu altern, macht Franz Peters[71]) einen Zusatz von Zinnchlorür, wodurch ein sofort gut arbeitendes Messingbad erhalten wird. — Ein Zusatz von Aluminiumsalzen zu Messingbädern hat nach El. Z. VI, 79 den Erfolg, dass das Abblättern der Niederschläge vermieden und der mechanische Widerstand derselben erhöht wird. — Ein Nickelbad, welches zur Vernickelung aller Metalle benützt werden kann, besteht nach L'Ind. electro-chim. 3, 8 aus 1 kg Nickelsulfat, 725 g neutralem Ammontartrat und 5 g Pyrogallussäure, welche man in 3—4 Liter siedenden Wassers löst und auf 20 Liter verdünnt. — Auf Aluminium festhaftende Niederschläge von Silber, Gold und Kupfer erhalten Lanseigne und Leblanc[72]) durch Anwendung von mit Natriumphosphat versetzten Cyanidlösungen der betreffenden Metalle. — Den gleichen Zweck wollen Weil und Levy (Engl. Pat. 22961 v. 1898 D. R. P. 102965)[73]) dadurch erreichen, dass sie ammoniakalische Cyanidlösungen benützen, welche Brenzcatechin, Hydrochinon, Ammoniumpyrogallat oder andere als photographische Entwickler benützte Körper enthalten. — Sherard Cowper Coles will Zink auf Eisen dadurch in glatter Weise niederschlagen, dass er als Elektrolyt eine Lösung von Zinksulfat und Ferrisulfat verwendet (Amer. Pat. 623888). — Ueber das Cowper Coles'sche Regenerativverfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen sind Mitteilungen in Industries and Iron 25, 30, El. Z. VI, 35 enthalten. — Das Ueberziehen kleiner Metallgegenstände auf elektrolytischem Wege geschieht in dem Elektroplattierapparat von J. und H. Hartley (D. R. P. 100619)[74]) dadurch, dass dieselben in einen siebähnlichen, mit der Stromzuführung verbundenen Kasten eingebracht werden, welcher sowohl eine drehende wie rüttelnde Bewegung ausführt. — Ronco macht in L'Ind. electrochim. 2, 92 Angaben über das H. Becker'sche Verfahren zur Herstellung glänzender Metallüberzüge, welches darauf beruht, dass auf eine hochfein polierte und versilberte Kupferplatte, welche mit Schwefelblumen eingerieben wurde (um den Niederschlag leicht abnehmen zu können),

[66]) Compt. rend. 126, 1202. El. Z. V, 213.
[67]) Diese Zeitschr. V, 232.
[68]) Zts. f. E. V, 508.
[69]) Zts. f. E. VI, 302.
[70]) Diese Zeitschr. VI, 97.
[71]) Metalltechn. Rev. 1898, III, Nr. 21.
[72]) Diese Zeitschr. VI, 102. Journ. de Pharm. et de Chim. 9, 77.
[73]) Diese Zeitschr. VI, 127.
[74]) Diese Zeitschr. VI, 39.

zuerst eine dünne Silberschicht, dann Kupfer niedergeschlagen wird, bis die gewünschte Stärke erreicht ist. — Um die Oberfläche galvanisch erzeugter Niederschläge zu glätten, werden nach dem Verfahren von Frl. Krüger (D. R. P. 98202)[75]) gegen den im Bade rotierenden Körper in einem geeigneten Behälter befindliche Kugeln gepresst. — Galvanische Ueberzüge auf Holz lassen sich nach Burgess[76]) nach vorgängiger Behandlung mit Kupfersulfat und Schwefelwasserstoff, Reduktion des entstehenden Kupfersulfids zu Kupfer und Einhängen in irgend ein galvanostegisches Bad erzeugen. — Das Reinigen von Metallflächen für galvanostegische Behandlung führt Burgess[77]) vermittelst des elektrischen Stromes aus. Die Metallgegenstände werden dadurch von Fett und Oxyden befreit, dass man sie in eine gesättigte Kochsalzlösung als Kathode einsetzt und eine hohe Stromdichte bis 80 Amp. pro qdm benutzt. Dabei tritt infolge der Bildung von Natriumhydroxyd Verseifung der Fette und durch die Bildung von Wasserstoff Reduktion der Oxyde ein, sowie Abstossen nicht metallischer Ueberzüge infolge der intensiven Wasserstoffentwicklung. Diese Methode ist wesentlich billiger und arbeitet rascher als die gewöhnlich angewandten mechanischen und chemischen Methoden, nach der Spülung in Wasser können die Gegenstände ohne weiteres in das galvanische Bad gebracht werden.

Hier sollen noch einige Verfahren erwähnt werden, welche die elektrolytische Ablösung von galvanischen Metallüberzügen betreffen. Röder (D. R. P. 100975) bringt die mit Nickel oder Kupfer plattierten Eisenabfälle als Anoden in eine Lösung von Natriumnitrat. Nickel und Kupfer lösen sich ohne das Eisen auf und werden gleichzeitig durch das am negativen Pol entstehende Natriumhydroxyd als Hydroxyde abgeschieden. Die Spannung darf dabei nicht über 2 Volt steigen. — Auch von der Linde löst Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Zink- und Zinnniederschläge auf Gegenständen aus Eisen elektrolytisch ab und zwar dadurch, dass er sie zu Anoden in einem Bad von kohlensaurem Ammon macht (Engl. Patent 25246 v. 1897). Nach dem D. R. P. 102646 sollen dabei gleichzeitig die abgelösten Metalle Kupfer und Nickel als Platten auf den Kathoden niedergeschlagen werden und zwar bei einer Spannung von 0,5 Volt das Kupfer, darauf bei 2 Volt das Nickel.

75) Diese Zeitschr. V, 232.
76) El. World 32, 113. El. Z. V, 251.
77) El. World 32, 445.

DIE MECHANIK DER ATOME.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Das Gesetz der übereinstimmenden Atomwärmen von Dulong und Petit sowie das Gesetz von Kopp, dass die Molekularwärmen gleich der Summe der Atomwärmen sind, haben einmal nur eine beschränkte Gültigkeit, sodann sind sie nur auf den festen Aggregatzustand anwendbar, während sie völlig bei den flüssigen und gasförmigen Körpern versagen. Bei letzteren lässt sich unschwer eine Abnahme der spez. Wärme als Folge der Verminderung der innern Energie bei chemischen Prozessen nachweisen. Es muss demnach in der Natur des festen Aggregatzustandes der Grund liegen für das wechselnde Verhalten der spez. Wärme.

Geht man auf die Anordnung der Materie in den festen Körpern zurück, so lässt sich folgende Ueberlegung anstellen: Wäre die Entfernung der Moleküle von einander nicht grösser als die der Atome in den Molekülen, so würde jedes Atom nicht nur von den mit ihm zu einem Molekül vereinigten anderen Atomen eine Anziehung erleiden, sondern auch in gleicher Weise von den in den benachbarten Molekülen enthaltenen, vorausgesetzt, dass auch die Potentialfunktion der Atome nach allen Richtungen denselben Wert hat. Damit würde aber auch das Molekül aufhören, als gesondertes System für sich zu bestehen. Man würde einen Zustand haben, wie bei den Metallen, wo jedes Atom ein Molekül für sich repräsentiert, und die spez. Wärme müsste genau gleich der Summe der Atomwärmen sein oder, was dasselbe bedeutet,

die spez. Wärme des Molekulargewichts wäre n·6,4, wenn n die Anzahl der Atome im Molekül bezeichnet.

Die Bedingungen, auf denen diese Ueberlegung basiert, geben nun ohne weiteres das Verständnis für das Gesetz von Dulong und Petit sowie das von Kopp. Sie zeigen zunächst, warum dieselben für den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand schon wegen der grösseren Entfernung der Moleküle keine Gültigkeit besitzen können. Sie lehren ferner, dass die Gesetze nicht streng gültig sein können, sobald die Potentialfunktion der Atome nicht nach allen Seiten gleich ist. Ueber den festen Aggregatzustand selbst erhält man eine äusserst wertvolle Aufklärung. Endlich aber wird ohne weiteres klar, warum die van der Waalssche Gleichung auf die Materie im festen Aggregatzustand nicht angewendet werden kann.

Alle diese wertvollen Aufschlüsse und noch mehrere andere, die gleich erwähnt werden sollen, zeigen, dass mit dieser Argumentation wohl das Richtige getroffen ist. Ich werde sie daher der weiteren Erörterung zu Grunde legen. Uebrigens hat schon Lothar Meyer diese Möglichkeit angedeutet, und wenn er sich auf Grund des derzeit vorliegenden Materials schliesslich zur Annahme gleich distinkter Moleküle in allen drei Aggregatzuständen entschliesst, so vergisst er doch nicht zu erwähnen: »dass diese Annahme für den tropfbaren kaum und für den starren Zustand sicher nicht so gut und fest begründet ist, wie für den gasförmigen, auch der Begriff des Molekül sich für jetzt wenigstens nicht ganz so scharf definieren lässt, wie es mittelst der Hypothese von Avogadro für den Gaszustand möglich ist«.

Mit einiger Genauigkeit entsprechen eigentlich nur die Metalle dem Dulong und Petitschen Gesetz und damit auch den hierfür vorausgesetzten Bedingungen. Wenn andere Elemente dies nicht thun, so beweist dies, dass eben die Anziehung, welche ihre Atome ausüben, nicht nach allen Richtungen dieselbe ist, so dass die Wirkung, welche die Atome im Molekül auf einander ausüben, verschieden von derjenigen ist, welche sie auf Atome benachbarter Moleküle äussern, selbst gleiche Entfernungen vorausgesetzt. Die Molekularstruktur wird dann mehr oder weniger erhalten bleiben. Dasselbe gilt für die Verbindungen in Betreff des Koppschen Gesetzes.

Eben wegen diesem Mangel an bestimmten Richtungen der Attraktion ist auch bei den Metallen wenig Neigung zur Bildung von mehratomigen Molekülen im flüssigen und gasförmigen Zustand vorhanden. Durch die Valenz der Atome sind an sich solche Richtungen keineswegs bedingt, denn wenn ein mehrwertiges Metallatom mehrere einwertige zu binden vermag, kann es gleichgiltig erscheinen, wo sich diese anlagern.

Für die Bewegung der Atome ist dieses Verhalten der Potentialfunktion ebenfalls von Bedeutung. Ist dieselbe nach verschiedenen Richtungen verschieden, so muss auch die Bewegung Unterschiede in dieser Beziehung zeigen; es finden keine regelmässigen Schwingungen um ein bestimmtes Zentrum statt, sondern exzentrische. Wird dem Atom kinetische Energie mitgeteilt, so wird es nicht nach allen Seiten gleich frei beweglich erscheinen, und die Fortpflanzung regelmässiger Schwingungen, wie der Wärme und Elektrizität, wird auf Schwierigkeiten stossen.

Die Uebertragueg einer Bewegung von Molekül zu Molekül muss überhaupt als ein komplizierter Vorgang erscheinen, in welchem Aggregatzustand die Materie sich auch befindet. Wird kinetische Energie z. B. durch einen Stoss mitgeteilt, so wird davon zuerst nur das gerade nächst liegende Atom betroffen.

Die Folge ist eine Störung des Gleichgewichts im Molekül, da auch die potentielle Energie eine Aenderung erleidet. Nach mehr oder weniger ausgeprägten Schwankungen, unter Konvergenz nach einer neuen Gleichgewichtslage, ist es schliesslich die Attraktion, welche das ganze System zusammenhält, die auch die anderen Atome des Moleküls der Bahn des zuerst getroffenen folgen lässt. Die direkte Mitteilung kinetischer Energie von Atom zu Atom dürfte dabei nur sekundäre Bedeutung haben.

Der Umstand, dass die Atome der Metalle kaum ausgesprochene Richtungen der Attraktion zeigen, lässt dieselben auch zur kettenförmigen Anordnung und Bildung komplizierter Verbindungen ungeeignet erscheinen. Um so mehr kommt diese Eigenschaft den mit bestimmten Richtungen der Affinität begabten Elementen, die auch mehratomige Moleküle bilden, also dem Kohlenstoff, Stickstoff etc., zu. Dieselben sind dadurch befähigt, Moleküle von sehr komplizierter Struktur zu bilden.

Während die Bewegung der Atome und Moleküle, soweit solche vorhanden sind, im starren Aggregatzustand um feste Punkte erfolgt, das Gleichgewicht also ziemlich stabil ist, sind in dem flüssigen Aggregat-

zustand die Bewegungen der Moleküle sehr veränderlich und in ihrer Richtung selbst durch geringfügige äussere Kräfte leicht zu beeinflussen. Damit ist zugleich die Möglichkeit gegeben, dass die Moleküle bei ihrer geringen Entfernung ihre Atome leicht gegen einander austauschen; auch werden sich die Atome leicht in der verschiedensten Weise gruppieren können und alle möglichen Verbindungen bilden, wie es das Massenwirkungsgesetz auch voraussetzt. Desgleichen hat man Polymerisationen zu erwarten, die freilich auch keine konstanten Gebilde sein können. Es werden sich vielmehr fortdauernd Molekularaggregate bilden und wieder zersetzen. Der flüssige Zustand muss demnach als der reaktionsfähigste bezeichnet werden, wie es auch die Erfahrung in unzähligen Fällen lehrt. Am festesten endlich ist der Molekularverband noch in den Gasen niederer Temperatur, wo die Attraktion der Moleküle auf einander minimal ist. Bei höheren Temperaturen freilich übt die Steigerung der inneren Energie ihre dissoziierende Wirkung wieder aus.

Dieses wechselnde Bild, welches uns die Konstitution der Materie in ihren drei Aggregatzuständen zeigt, macht es ausserordentlich schwierig, bestimmte Gesetze streng durchzuführen.

Es gilt dies auch für die schon mehrfach erwähnte Regel, dass eine Verminderung der inneren Energie der Moleküle eine Abnahme der spez. Wärme zur Folge hat. Um dieses Gesetz zunächst für chemische Prozesse zu erweisen, muss man solche Fälle wählen, wo weder äussere Arbeit geleistet wird, noch die Beziehungen der Atome zu einander eine Aenderung erleiden, also auch die Disgregation gleich Null gesetzt werden kann. Ein Fall, welcher diesen Bedingungen voll genügt, ist in der Bildung des Chlorwasserstoffs gegeben. Ein Volumen Chlor und ein Volumen Wasserstoff bilden zwei Volumen Chlorwasserstoff. Es wird dabei weder das Volumen, noch die Zahl der Moleküle, noch deren lebendige Kraft geändert. Disgregation und äussere Arbeit sind also in der That gleich Null.

Der Wärmetönung von 22 Cal. steht dabei eine Verminderung der spez. Wärme von fast 12 % gegenüber. Das aufgestellte Gesetz ist also hier zweifellos richtig.

Aber auch für Gase, wo Disgregation und äussere Arbeit einen bestimmten Wert haben, ist die Berechnung der den rein chemischen Prozessen entsprechenden Wärmetönung versucht worden, deren Richtigkeit freilich etwas problematisch ist. Ich will hier eine solche nach Clausius für das Wasser anführen. Das Verhältnis der Gesamtenergie der Gase (U) zu der der fortschreitenden Bewegung (K) der Moleküle ist gegeben durch die Formel: $\frac{U}{K} = \frac{2}{3} \frac{Cv}{Cp-Cv}$ worin Cp spez. Wärme bei constantem Druck, Cv desgl. bei constantem Volumen bezeichnet. K lässt sich berechnen, und zwar beträgt sie für das Molekulargewicht jedes Gases:

$$K = \frac{N \cdot m \cdot v^2}{2} = \frac{28{,}87}{2} \cdot 485^2 \cdot \frac{T}{273} = 3\,395\,000 \cdot \frac{T}{273}$$

Um diese Grösse in Kalorien auszudrücken, ist durch 4168 zu dividieren, also:

$$k = \frac{3\,395\,000}{4168} \cdot \frac{T}{273} = 2{,}99 \text{ T cal.}$$

Der Zuwachs an lebendiger Kraft ist also für je 1° absoluter Temperatur 2,99 oder rund 3 Cal. äquivalent. Für Wasserstoff und Sauerstoff ist ferner

$$K = \frac{Cp}{Cv} = 1{,}410 \text{ also } \frac{Cv}{Cp-Cv} = 2{,}439.$$

Demnach ist

$$U = K \cdot \frac{2}{3} \frac{Cv}{Cp-Cv} = 3\,T \cdot \frac{2}{3} \cdot 2.439 = 4{,}88\ T.$$

In dem Molekulargewicht dieser Gase nimmt für jeden Grad die Gesamtenergie um 4,88 Cal zu, wovon 3 auf die fortschreitende Bewegung der Moleküle und also 1,88 auf deren innere Energie entfallen. In gleicher Weise berechnet sich für Wasserdampf U = 6,536 T; U — K = 3,536. T. Lässt man die Bildung von Wasser bei 20° erfolgen und kühlt auf dieselbe Temperatur ab, so erhält man 10880 cal, die von der Wärmetönung abzuziehen sind; für die rein chemischen Prozesse bleibt demnach 57320 cal. Wie schon erwähnt, ist diese Berechnung unsicher, da die Voraussetzungen nicht einwandsfrei und die zu Grunde gelegten Werte zum Teil ungenau sind.

Die spez. Wärme des Wasserstoffs ist bei konstantem Druck 3,41, die des Sauerstoffs 0,21751 und die des Wasserdampfs endlich 0,3787. Berechnet aus den beiden ersteren Werten würde man aber erhalten 0,5722. Die Abnahme ist also evident.

Bei der Schwierigkeit und Unsicherheit der Rechnung kann von einer Weiterführung an anderen Beispielen vorläufig abgesehen werden. Für den vorliegenden Zweck können die beiden erwähnten Fälle genügen.

Ein weiterer Einfluss auf die spez. Wärme ergiebt sich aus den Energieänderungen, welche mit dem Uebergang in einen anderen Aggregatzustand verknüpft sind. Natürlich muss hierbei womöglich bei gleicher Temperatur der Vergleich angestellt

werden, sonst macht sich die Aenderung der spez. Wärme mit der Temperatur zu sehr geltend. Bei den Metallen mit ihren einatomigen Molekülen sind die Differenzen sehr gering. Sehr erheblich können sie aber bei den mehrere Atome im Molekül enthaltenden Elementen und Verbindungen werden, wie bei Wasser, Schwefel etc.

Ich habe bei der bisherigen Betrachtung den Zweck verfolgt, Thatsachen, die dem Chemiker an sich längst vertraut sind, aus den rein physikalischen und mechanischen Prinzipien abzuleiten, womit dieselben zugleich ihre innere Begründung finden. Es ergiebt sich daraus, von welchem Werte diese Methoden sich da erweisen, wo aus rein chemischen Erscheinungen eine weitere Aufklärung nicht zu erlangen ist, ebenso wie ich hinsichtlich des Prozesses der Lösung zu zeigen versucht habe, wie die Chemie dieses Problem zu lösen imstande ist, welches bislang für den Physiker eines der rätselhaftesten mit erschien. Ein gedeihliches Zusammenwirken von Chemie und Physik ist aber nur dann möglich, wenn beide Wissenschaften sich ihrer Grenzen wohl bewusst bleiben, sonst kann der Schaden grösser werden als der Nutzen. Speziell gilt dies für den Missbrauch, der mit physikalischen Prinzipien durch ihre Anwendung da, wo sie gar nicht passen, getrieben wird. Einer besonderen Vorliebe erfreuen sich leider in dieser Beziehung das Gesetz von Avogadro sowie der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Die mittlere Entfernung, welche die Atome im Molekül, sowie die Moleküle von einander innehalten, wird von zwei Faktoren bestimmt. Diese sind die Attraktion einerseits und die lebendige Kraft der Bewegung andererseits. Die seitherige Darstellung geht dabei von der Annahme der Attraktion als unveränderliche Fernkraft aus, und um die Sache nicht noch mehr zu komplizieren, soll auch hieran vorläufig festgehalten werden, wenngleich, wie auch Lothar Meyer betont, eine solche Annahme einmal den mechanischen Prinzipien widerspricht und sodann auch eine unveränderliche Attraktion mit den Thatsachen nicht recht vereinbar ist.

Geht man zunächst von einem System gleichartiger, nach allen Richtungen einer gleichen Attraktion unterliegenden Atome aus, so ist über die Wirkung der lebendigen Kraft, welche sie von einander entfernt hält, und ihr Verhaltnis zur Attraktion, die sie zu einander hintreibt, folgendes zu sagen: Würde die Wirkung beider Kräfte denselben Gesetzen unterliegen, also etwa umgekehrt dem Quadrate der Entfernung proportional sein, so würde nur die eine oder die andere, je nachdem sie das Uebergewicht hat, zur Geltung gelangen.

Es lässt sich aber zeigen, dass die auf der kinetischen Energie beruhende Abstossung mit dem dritten Quadrate der Entfernung abnimmt. Es führt dazu dieselbe Ueberlegung, welche auch der kinetischen Wärmetheorie zu Grunde liegt. Angenommen der Raum, innerhalb dessen ein Atom nach allen Richtungen hin sich bewegt, werde verkleinert, während seine lebendige Kraft und also auch seine Geschwindigkeit unverändert bleibt, so wird es denselben in der gleichen Zeit öfter durchmessen und damit die Anzahl der Stösse, die es in der Zeiteinheit der Umgebung erteilt, vermehrt, und ebenso auch die hierauf beruhende abstossende Kraft.

Diese letztere hat also die Bedeutung einer Volumenenergie und muss eine solche auch sein, sonst würde das Atom nicht im Stande sein, sich den Raum für seine Bewegungen zu erhalten.

Ist p die abstossende Kraft, welche das Atom in dem Volumen 1 ausübt, oder, wie man auch sagen kann, sein Druck nach aussen, so ist dasselbe bei dem doppelten, n-fachen Volumen $\frac{p}{2}$, $\frac{p}{n}$ etc.

Stellt der Raum eine Kugel vom Radius r dar, so ist der Inhalt $\frac{4}{3} r^3 \pi$ und die abstossende Kraft dem Kubus des Radius umgekehrt proportional.

Da demnach bei einer Annäherung die abstossende Kraft rascher zunimmt als die Attraktion, so kann sie durch eine Zunahme der letzteren da nur um eine bestimmte Strecke dr überwunden werden. Die dabei geleistete Arbeit dL ist:

$$dL = p \frac{4}{3} \pi \cdot d(r^3) = p \cdot 4 \pi \cdot r^2 \, dr;$$

also: $dr = \frac{dL}{p \cdot 4 \pi r^2}$. Ebenso wird, wenn bei gleichbleibender Attraktion die lebendige Kraft zunimmt und p um dp gesteigert wird, wobei p wie in den Gasgleichungen bestimmt wird, nämlich $p = \frac{1}{3} \frac{m \cdot u^2}{v} = \frac{m \cdot u^2}{4 r^3 \pi}$, sich dp ergaben aus der Gleichung $dp = \frac{m\, d(u^2)}{4 r^3 \pi}$.

Für exaktere Bestimmungen hat eine aus dem wirklichen Volumen des Atoms

resultierende Korrektion der Volumenenergie stattzufinden.

Ist nun aber die Anziehung der Atome nach einer bestimmten Richtung stärker, so werden sich dieselben zu je zweien aneinander lagern, in der Weise, dass die Verbindungslinie mit der Richtung ihrer stärksten Attraktion zusammenfallt. Diese Entfernung derselben von einander wird ferner verglichen mit der, welche sie von den anderen Atompaaren trennt, entsprechend geringer sein. So kommt der Molekularverband zu Stande, der selbstverständlich bei Atomen, deren Attraktion nach allen Richtungen denselben Wert hat, nicht möglich ist.

Aber auch die Bewegung der Atome wird unter diesen Umständen eine Aenderung erleiden. Solange die Anziehung auf ein sich bewegendes Atom von allen Seiten gleich wirkt, werden seine Abweichungen von der graden Linie unerheblich sein, wenigstens sich gegenseitig kompensieren müssen. Ganz anders, wenn von einer bestimmten Richtung die Attraktion dauernd verstärkt wirkt. Eine Ablenkung der Bahn nach dieser Richtung wird die Folge sein. Die Bewegung beschreibt einen Bogen, der bei weiterer Einwirkung in eine geschlossene Kurve übergeht. Die beiden Atome bewegen sich dann um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Ihr Abstand wird nicht mehr durch gegenseitige Stösse, sondern von Zentrifugalkraft bestimmt. Die Bewegung des ganzen Systems, d. h. des Moleküls selbst, wird indessen wieder eine gradlinige sein, sofern die Einwirkung der Moleküle auf einander nach allen Richtungen gleich ist.

Dadurch, dass an Stelle der fortschreitenden Bewegung der Atome die der Moleküle und in letzteren an Stelle der Volumenenergie der Atome die Zentrifugalkraft getreten ist, wird nicht nur der Raum, innerhalb dessen das Molekul sich bewegt, sondern auch die freie Energie eine Aenderung erleiden. Der Zuwachs an letztere kommt meist als Wärmetönung, d. h. als gesteigerte lebendige Kraft der Moleküle zum Vorschein, ist aber an sich frei werdende kinetische Energie der Atome oder Elektrizität.

Angenommen ein Atom von der Masse m bewegt sich auf der Peripherie eines Kreises vom Radius r, so ist $\frac{m \cdot u^2}{r}$ das Maass der Zentralkraft, welche die Attraktion zu leisten hat. Ist ferner i die Zeit eines einmaligen Umlaufes (Schwingungsdauer) und sei n die Anzahl der Atome im Molekul, so gelten die schon erwähnten Gesetze, nämlich, dass eine Energiezufuhr die Attraktion um die Grösse $\frac{n \cdot m \cdot u^2}{i}$ d i überwindet und die lebendige Kraft um $\Sigma \frac{m \cdot d\,(u^2)}{2}$ steigert. Diese Formeln gelten, wie sich leicht zeigen lässt, für alle regelmässigen Schwingungen, da sie die Grösse r nicht enthalten.

Vollkommen wird der geschilderte Zustand der Molekular- und Atombewegung nur bei den Gasen anzutreffen sein, während im flüssigen, noch mehr aber im festen Zustand eine Aenderung deshalb eintritt, weil die Einwirkung der Moleküle auf einander wegen der geringen Entfernung nicht mehr als nach allen Richtungen gleich angenommen werden kann. Aus demselben Grunde wird man hier auch molekulare Verbindungen und Polymerisationen zu erwarten haben. Im festen Zustand dürfte der Molekularverband meist nur angedeutet sein, jedenfalls die Bewegungen der Atome selbst gegenüber der Molekularbewegung mehr hervortreten.

Ebenso wie die mechanische Theorie der Wärme den Molekülen eine verschiedene Geschwindigkeit zuschreibt, deren arithmetischer Mittelwert sich nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung aus der Gleichung $p = \frac{\pi}{8} \cdot n \cdot m \cdot u^2$ ergiebt, wird man auch bei den Atomen im Molekül selbst Abweichungen der lebendigen Kraft von dem Mittelwert begegnen. Daraus folgt auf Grund der oben entwickelten Formeln, dass, sobald die Geschwindigkeit einen gewissen Wert überschreitet, die Attraktion überwunden wird und eine Dissoziation stattfindet. Da aber derartige Abweichungen von dem Mittelwert um so seltener sind, je grösser sie sind, nach dem mathematischen Gesetz, welches Gauss in der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate benutzt hat, so folgt, dass eine derartige Dissoziation nur in minimalen Mengen vorhanden sein kann. Wenn dementsprechend ihr Wert für Wasser, nach verschiedenen Methoden berechnet, ziemlich übereinstimmend ergiebt, dass in etwa 200 Millionen Liter Wasser etwa 1 Gramm freier Wasserstoffatome enthalten ist, also in einem Kubikcentimeter noch kein ganzes Atom sich befindet, so beweist dies für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation also garnichts. — Zudem für eine dabei im Sinne dieser Theorie stattfindende elektrische Ladung auch gar nichts spricht. Auch die Ableitung der Dissoziation aus der Leitfähigkeit des Wassers

kann in diesem Sinne nicht verwertet werden, vielmehr spricht dieselbe mit überzeugender Deutlichkeit dafur, dass eine elektrische Leitung nur durch frei bewegliche Atome stattfindet. In gleicher Weise ist die Zunahme dieser Leitfähigkeit mit der Temperatur nur aus einer Zunahme der lebendigen Kraft der Moleküle und damit auch der Atome und gesteigerter Dissoziation zu erklären.

Es lässt sich aber sogar zeigen, dass die Annahme einer elektrischen Ladung dissoziierter Atome direkt im Widerspruch mit dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft steht.

Wird eine konzentrierte Salzlösung elektrolysiert, so sollen die sich abscheidenden Ionen ihre Ladungen an die Elektroden abgeben zur Neutralisation der von der stromliefernden Maschine hierher geführten Elektrizität. Dadurch wird die Ionenkonzentration im Elektrolyten vermindert und neue Moleküle dissoziieren sich in geladene Ionen u. s. f. Dass heisst doch nichts anderes, als dass im Elektrolyten während der Elektrolyse in Form von Ionenladungen genau dieselbe Menge positiver und negativer Elektrizität erzeugt wird wie von der stromliefernden Maschine in derselben Zeit nur von letzterer unter Verbrauch einer entsprechenden Menge anderer Energie, im Elektrolyten aber aus dem absoluten Nichts, da irgend ein hierfür heranzuziehender Energieverbrauch im Elektrolyten nicht nachweisbar. Gegen eine solche Leistung ist das Perpetuum mobile noch eine diskutable Idee zu nennen.

Es ist weiterhin das Verhalten verschiedenartiger Atome zu einander näher zu erörtern, wie es bei den Mischungen und wirklichen Lösungen in Betracht kommt. Die Moleküle eines Stoffes werden sich zwischen denjenigen eines anderen dann gleichmässig verteilen, wenn die Anziehungskraft, welche die Molekule derselben Art auf einander ausüben, geringer ist als die der ungleichartigen. Man kann in diesem Falle von einer Lösungstension sprechen. In dem Sinne, wie Nernst diesen Ausdruck verwendet, nämlich für chemische Prozesse, erscheint er nicht passend.

Es ist oben gezeigt worden, dass die Kraft, welche den Atomen respektive Molekülen den für ihre Bewegungen nötigen Platz verschafft, ihrer Volumenenergie ist. Derselben entgegen wirkt ihre Anziehungskraft und repräsentiert dementsprechend an der Oberfläche einen Zug oder Druck nach dem Innern, welcher das Auseinanderfahren der Molekule hindert und damit ihre Verdampfung. Die Anziehung $\frac{a}{v^2}$ wird demnach in der van der Waalsschen Gleichung dem Druck p negativ gegenüber gesetzt

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R.T.$$

Es ist klar, dass eine Steigerung von p, wie sie durch Vermehrung der lebendigen Kraft bei Temperaturzunahme stattfindet, genau denselben Effekt haben muss wie eine Verminderung von a. Dieses ist aber der Fall, sobald die Anziehung nach innen durch eine starkere Anziehung nach aussen hin überwunden wird. Der Stoff wird in das Lösungsmittel gewissermassen hinein verdampfen wie ein Gas in den leeren Raum, nur entsprechend langsamer und wird hieran nur durch eine seiner Volumenenergie äquivalente Kraft wie Druck etc. verhindert werden. Man kann ganz unbesorgt von einem Lösungsdruck sprechen, es ist überhaupt eine weitgehende Analogie mit den Gasen vorhanden, wie die von van t'Hoff gefundene Uebereinstimmung der osmotischen Arbeit mit der von einem sich ausdehnenden Gase geleisteten beweist.

Aus dem Gesagten geht ferner mit Notwendigkeit hervor, dass eine solche ideale Lösung auch eine unbeschränkte Löslichkeit involviert. Jede beschränkte Löslichkeit rechtfertigt vollkommen den Verdacht, dass es sich dabei um chemische Umsetzungen oder mindestens molekuläre Verbindungen und Aggregationen handelt. Solche werden zwar auch noch bis zu einem gewissen Grade den aufgestellten Gesetzen folgen, man hat aber einen strengen Anschluss nicht mehr zu erwarten, kann dann aber umgekehrt aus den Abweichungen auf die wahrscheinlich vorgegangenen Veränderungen gewisse Schlüsse ziehen.

Wird der Lösung ein Teil des Lösungsmittels dv entzogen etwa durch Verdampfung, so erfahrt die Volumenenergie des gelösten Stoffes eine Aenderung, deren Wert p·dv ist. Nun entspricht p der lebendigen Kraft der gelösten Molekule in der Volumeneinheit des Lösungsmittels dv der Volumenreduktion. Man beobachtet zunächst eine entsprechende Verminderung des Dampfdruckes. Diese ist so aufzufassen, als laste auf der Oberfläche nicht nur der Druck des eigenen Dampfes, sondern auch noch der Druck der Volumenenergie des gelösten Stoffes. Die Summe beider entspricht dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels. Die Lösung siedet unter erhöhtem Druck und darum auch bei entsprechend höherer Temperatur, denn

die Volumenenergie des gelösten Stoffes wirkt auf die Oberfläche selbst wie ein Zug nach innen, sie kommt nämlich nur durch die Gegenwart des Lösungsmittels und nur in diesem zu Stande. Würde man sich das Lösungsmittel plötzlich wegdenken, so würde eine sofortige Kontraktion des gelösten Stoffes auf sein ursprüngliches Volumen die Folge davon sein, das darf man ja nicht ausser Acht lassen, sonst kommt man zu falschen Vorstellungen. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes verdankt der gleichen Ursache ihre Entstehung.

Als Resultat der Betrachtungen über die wirklichen Lösungen ergiebt sich der Satz. Aequimolekuläre Lösungen beliebiger Stoffe, die mit gleichen Mengen desselben Lösungsmittels hergestellt sind, zeigen gleichen osmotischen Druck, gleiche relative Dampfdruckverminderung, gleiche Siedepunktserhöhung und gleiche Gefrierpunktserniedrigung. (Schluss folgt.)

VORLÄUFIGE ANZEIGE.

Im Verlauf meiner elektrolytischen Versuche über Schwefelverbindungen habe ich auch schmelzendes Kaliumsulfat zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die zum Schmelzen des Salzes erforderliche Wärme wurde von dem Strome selbst geliefert. Bei der Elektrolyse treten SO_2 oder SO_3 in merklichen Mengen nicht auf; die Kathode wird aufgezehrt, indem sie sich mit dem Kation verbindet. Aus der so erhaltenen Masse lässt sich die von mir Bythium genannte Substanz abscheiden. Nähere Angaben erfolgen baldigst.

Theodor Gross.

REFERATE.

Die Verwendung von Aluminium. (Henri Moissan Compt. rend. 1899. IV. 13 n. Elektrol. Anz.)

Moissan stellt fest, dass Ditte die erhaltenen Resultate als von reinem Aluminium herrührend betrachtet, während seine Analysen zeigen, dass das von ihm verwendete Metall nicht erstklassiges Fabrikat war. Das jetzt in den Werken von Herault und Secretan hergestellte Metall ist fast rein und weder von Natrium noch von Kohle verunreinigt. Während im Jahre 1893 das reinste Aluminium, welches man erhalten konnte, 0,93 bis 1,64 pCt. Silicium und 0,32 bis 1,60 pCt. Eisen enthielt, belauft sich jetzt der bezügliche Prozentgehalt dieser Verunreinigungen auf 0,02 bis 0,13 pCt. Silicium und 0,12 bis 0,32 pCt. Eisen. Die Verbesserung in Bezug auf die Qualität ist hauptsächlich Secretans Modifikation des Hall'schen Verfahrens zuzuschreiben. Die in Madagaskar benützten Wasserbehälter waren auf Eisen montiert, was ihre Zerstörung erklärt. Im Gegensatz zu den Erklärungen von Ditte, dass sämtliche in genanntem Feldzuge verwendeten Artikel, welche er untersucht habe, Schaden gelitten hatten, teilt Moissan mit, dass er zahlreiche aus Madagaskar stammende Aluminiumgegenstände gesehen hätte, welche nicht angegriffen waren, obwohl sie infolge des Gebrauchs verbogen und schwarz geworden waren. Einige dieser Geräte wurden in der Akademie der Wissenschaften ausgestellt. Der Zustand der von Ditte untersuchten Gegenstände kann auf die Berührung mit dem Seewasser im Kielraum des Schiffes, wo sie beim Transport aufbewahrt wurden, zurückgeführt werden. Die Vorzüge des Aluminiums lassen sich folgendermassen zusammenlassen: 1. Geringes Gewicht, 2. Bildung einer unschädlichen Oxydschicht, 3. die Gegenstände lassen sich im ganzen durch Pressen herstellen (s. das Referat S. 243).

Schnellgerbverfahren mit Anwendung des elektrischen Stromes. (Die Elektrizität. 1899. 5. 100.)

Das jetzige Verfahren des Lohgerbens besteht darin, die Häute nach dem Enthaaren zwischen Schichten von Lohe in Gruben einzulegen. Die Dauer des Gerbens ist eine sehr lange, da viel Zeit erforderlich ist, damit das in der Lohe enthaltene Tannin die Haut durchdringt. Um die Zeit abzukürzen, hat man versucht, die Häute in den Gruben der gleichzeitigen Einwirkung von Tanninextrakten und Lohe zu unterwerfen. Später wurde die Lohe ganz weggelassen, man bediente

sich nur konzentrierter Tanninextrakte von 3—8° Bé.; auch hat man die Grube durch eine drehbare Trommel ersetzt und zur rascheren Durchführung des Gerbprozesses sich auch schon der Elektrizität bedient.

Dieses Verfahren hat sich bis jetzt als unzureichend gezeigt, und zwar deshalb, weil die unmittelbare Berührung der Haut mit den konzentrierten Tanninextrakten zur Folge hat, dass die Oberflächen der Haut undurchlässig werden, wodurch ein weiteres Eindringen des Tannins in das Kernstück der Haut verhindert wird. Das auf diese Art erhaltene Leder ist steif, brüchig, von unzureichender Güte und beim Zurichten schwer zu bearbeiten.

Durch Versuche hat J. Bing in Paris festgestellt, dass es nur bei der Berührung der Haut mit schwachtanninhaltigen warmen Brühen, und zwar am besten von 0,5° Bé. möglich ist, ein gutes und schönes Leder von stets gleichmässiger Güte zu erhalten. Infolgedessen wurde das Bestreben darauf gerichtet, ein auf der Verwendung schwachtanninhaltiger Brühen basierendes Gerbeverfahren zu ermöglichen, durch welches dann in einem möglichst kurzen Zeitraum die Gerbung vollendet wird.

Bei allen Gerbverfahren wird bezweckt, ein vollständiges Eindringen des Gerbstoffes in die Poren der Haut zu ermöglichen. Bei den gewöhnlichen Gerbverfahren findet die Einführung des Tannins durch langsame Endosmose statt, da die Tanninlösung schwach ist und die in den Poren eingeschlossene Flüssigkeit durch die Lösung der aus den Zellen sich ausscheidenden organischen Bestandteile gesättigt wird. Der Wechsel oder das Eindringen des Tannins kann sich daher nach der Ansicht von J. Bing erst vollziehen, wenn diese Flüssigkeit in Gährung übergeht und die hierbei entwickelten Gase ausgestossen werden. Demzufolge wird ein durch die Gerbbottiche geleiteter elektrischer Strom angewendet, um die Zersetzung der in dem organischen Gewebe enthaltenen Flüssigkeit zu beschleunigen, sodass die Zellen sich entleeren, um in demselben Augenblick durch die Kapillarität die unter dem Einflusse des Stromes frei gewordenen Elemente der Lösung in die Poren der Haut einzusaugen. Die durch die Verwendung der Elektrizität erzielten Erfolge sollen weit bessere als diejenigen sein, welche man durch das Quellenlassen der Häute zum Zweck der Absorption der Tanninlösung erreicht. Das Verfahren mit Hilfe der Elektrizität wäre somit direkter und führte eine vollständige Ausgerbung herbei, da die durch die Elektrolyse entstehenden Gase bei ihrer Verdichtung für die wirkenden Elemente Platz machen, sodass diese unschwer in die Poren der Zellen eindringen, ohne dass es nötig ist, die poröse Haut vorher auszudehnen oder zu recken, durch welches Verfahren die Elastizität derselben stark beeinträchtigt wird. Eine mechanische Bewegung der Bottiche hat den Zweck, die Lösung zu erhalten und das Eindringen des Tannins zu erleichtern.

Eine Ausführungsform des Apparates ist folgende. Eine Trommel besitzt zwei hohle Drehzapfen, von denen der eine mit einem Ventil versehen ist, um den auftretenden Ueberschuss der Gase abzulassen. In den anderen Drehzapfen mündet ein senkrechtes Rohr, das mit einem Hahn versehen ist und mit einem Behälter mit Tanninlösung in Verbindung steht. Der eine Trommelboden ist mit zwei Stromabnehmern versehen, welchen der elektrische Strom durch zwei Bürsten zugeführt wird, die mit den entsprechenden Polen, sechsseitige Stromleiter aus Blei, wie mittels Klammern aus Rotkupfer an den Seitenwänden befestigt sind. Die Rückleitung des Stromes vom zweiten Boden erfolgt durch ein Kabel. Der zur Anwendung gelangende Strom hat eine Spannung von 70 Volt und eine Stärke von 7 Ampère für die Behandlung von leichten Häuten und von 15 Ampère für schwere Häute. Durch diesen Strom und die Bewegung des Apparates beginnen die Poren der Haut sich zu öffnen und das in der Brühe enthaltene Tannin zu absorbieren. Von Zeit zu Zeit wird der Betrieb unterbrochen und durch einen zu diesem Zwecke angebrachten Hahn eine Flüssigkeitsprobe entnommen, um sich davon zu überzeugen, dass die Flüssigkeit ungefähr 0,5—1° Bé bleibt.

Die Verwendung von Aluminium. Neues Referat. A. Ditte. (Compt. rend. 1899. IV. 17. n. Elektrot. Anz.)

Eine Antwort auf den vorstehenden Beitrag (s. das Referat S. 242) von Moissan. Ditte bemerkt, dass er bei seinen Versuchen von den Verunreinigungen im Aluminium Notiz genommen habe. Diese Beimischungen bleiben auf der Oberfläche des Metalls, wenn es angegriffen wird, zurück und begünstigen infolge der Unterbrechungen der anhaftenden Gasschichten die Zersetzung. Im Laufe seiner Untersuchungen habe er nicht nur minderwertiges Aluminium, sondern auch von Secretan im Jahre 1898 angefertigtes Metall, d. h. das reinste, welches zu jener Zeit überhaupt erhältlich war, verwendet. In Bezug auf die in Madagaskar benutzten Aluminiumwasserbehälter sei zu bemerken, dass Kupfer zur Verstärkung derselben diente, und dass die Resultate betreffend seine Experimente mit den zurückgesandten Bruchstücken der erwähnten Gefässe diejenigen seiner Laboratoriumsversuche, welche er an solchen Kupferaluminiumlegierungen angestellt habe, bestätigten. Die von ihm in der Akademie der Wissenschaften ausgestellten Gerätschaften hatten bei dem Rücktransport nicht im Kielraum gelegen resp. seien nicht mit dem Seewasser in Berührung gekommen, da keine Spur von Chlor oder Chloriden auf der Oberfläche derselben entdeckt werden konnte. Moissan habe der Akademie der Wissenschaften aus Madagaskar zurückgebrachte Artikel, welche sich noch im besten Zustande befanden, vorgeführt, er dagegen (nämlich Ditte) habe solche gezeigt, welche stark angegriffen waren. Der natürliche Schluss, welcher daraus zu ziehen sei, sei der, dass Aluminiumartikel eine längere oder

kürzere Haltbarkeit je nach Umständen und Verwendung besitzen. Sämtliche den Mitgliedern der Akademie vorgeführten Gegenstände (einschliesslich der von Moissan ausgestellten) seien fettig gewesen, und diesem Fettüberzug hätten einige derselben unzweifelhaft ihre Beständigkeit zu verdanken. Er stimme der Ansicht von Moissan bei, dass jede Verwendung des Aluminiums eine spezielle, lange und sorgfältige Untersuchung voraussetze.

Elektrolytisches Knallgas als Wärmequelle. (Chemiker-Zeitung 1899, 6, S. 40.)

Ein Apparat von A. Volta bezweckt, auf einem verhältnismässig kleinen Raum eine grosse Elektrodenfläche und eine vollkommene Abscheidung des befreiten Wasserstoffes und Sauerstoffes zu erreichen. Die Konstruktion desselben beruht auf dem Satz, dass, wenn ein elektrolytisches Bad durch eine metallische Scheidewand unvollkommen in zwei Fächer geteilt wird, sodass die freie Zirkulation der Flüssigkeit nicht gehindert ist, und wenn man zwischen beiden Fächern eine schwache elektromotorische Kraft wirken lässt, die metallische Wand nicht polarisiert wird, und an den positiven Elektroden sich nur reiner Sauerstoff und an den negativen nur reiner Wasserstoff entwickelt.

Der Apparat besteht aus einem hölzernen Kasten, welcher mit der elektrolytischen Flüssigkeit gefüllt wird, und in welche eine Blechglocke getaucht wird. Der untere Teil der Glocke ist geteilt in rechtwinkliche Zellen, welche abwechselnd mit zwei gesonderten, in dem oberen Teile der Glocke befindlichen Räumen kommunizieren. In jede grosse Zelle treten gross metallische, als Elektroden dienende Platten, die mit dem Polen einer starken Dynamomaschine von niedriger Spannung in Verbindung stehen. Durch diese Einrichtung wird die Mischung der beiden Gase ganz vermieden, und jedes wird ganz rein in dem betreffenden Raum gesammelt. Die elektrolytische Flüssigkeit besteht aus einer Natrium- oder Kaliumhydroxydlösung von 25° B.

Die Kosten von 1 cbm der Gasmischung sollen nur 0,04 Fr. und die des Sauerstoffes allein 0,12 Fr. betragen. Bei einem so niedern Preis bietet das Gasgemisch für viele Zwecke Vorteile, besonders für die Erzeugung hoher Temperaturen. Die Verbrennungwärme von 1 kg Wasserstoff ist beinahe der von 4 kg Kohle gleich, welche für eine vollkommene Verbrennung 80 cbm Luft erfordern, die mit hoher Temperatur aus dem Ofen entweichen und viel Wärme fortführt. Da die Verbrennungen von 1 kg Wasserstoff nur 9 kg Wasserdampf erzeugt, dessen Volumen 14 cbm beträgt, ist hier der Wärmeverlust bedeutend kleiner. Einige Versuche sind in kleinen Glasofen ausgeführt worden. Die Temperatur erreichte 3000°, und in $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde der Glassatz in eine helle Flüssigkeit verwandelt.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern für Batterien u. dergl. — Ludwig Grote in London. — D. R. P. 105104.

Das bisher zur Herstellung von isolierfähigen, wasser- und säurebeständigen Behältern verwendete Hartgummi soll durch billigeres Material ersetzt werden.

Zu diesem Zweck wird aus Asbest hergestellte Pappe zunächst mit einer Wasserglaslösung von 12° B behandelt, und darauf, nachdem die Pappe durch Walzen geschmeidig und gleichmässig stark gemacht worden ist, um einen Wickelapparat herumgewickelt, wobei die einzelnen Lagen mittelst eines feuerfesten, imprägnierfähigen Stoffes, z. B. einer Wasserglaslösung von 30° B, auf einander geklebt werden. Nachdem der Kasten gebildet, vorgetrocknet und darauf bei 100° vollständig ausgetrocknet ist, wird derselbe in ein Bad aus geschmolzenen Harzen, Wachs, Paraffin etc. gebracht, in welchem er, je nach seiner Wandstärke, 2—8 Stunden bei einer Temperatur von 200° liegen bleibt. Der mit diesen Stoffen vollständig durchtränkte Kasten wird in einen stark erhitzten Behälter gebracht, in welchem die überflüssigen Harze ablaufen. Der fertige Kasten ist von einer solchen Härte und Festigkeit, dass er genau wie Kästen aus Horn, Elfenbein und Hartgummi bearbeitet werden kann.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nichtmetallen aus unlöslichen Oxyden. — Carl Luckow in Köln a. Rh. — D. R. P. 105143.

Das Verfahren ist eine Uebertragung des durch Patent 91707 geschützten auf die Verarbeitung von fein zerteilten Metallen und Erzen, von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden und Salzen an beiden Polen. Die Ausgangsstoffe werden in metallisch leitende Elektrodengerüste eingehüllt oder eingestrichen und unter Benutzung stark verdünnter Elektrolyte der Einwirkung des elektrischen Stromes gemäss Patent 91707 ausgesetzt. Unterschiede zeigt das Verfahren vom demjenigen des Patentes 91707 sowohl in Bezug auf die Ausgangsmaterialien als auch auf die Anordnung der Elektroden. Die entstehenden unlöslichen oder schwer löslichen Endprodukte bleiben während des Betriebes in den Elektrodengerüsten haften.

Zur Darstellung von basischem Bleichromat und Blei dient als Elektrolyt die $1\frac{1}{2}$- bis 2 proz. wässrige Lösung einer Salzmischung, welche zu $\frac{2}{3}$ aus Natriumchlorat und zu $\frac{1}{3}$ aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumoxydhydrat schwach alkalisch gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platiniertem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder

Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, die der Kathodengerüste aus Rotbleierz oder Phönicit.

Sammlerelektrode. — Louis Georg Leffer in Köln a. R. — D. R. P. 105145.

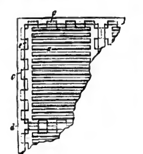


Fig. 119.

Die gerippte Kernplatte *a* weist an ihren Rändern Ansätze *c* auf, mit welchen sie in dem leitenden Rahmen *d* derart befestigt ist, dass Lücken *e* vorhanden sind, durch welche hindurch die auf beide Seiten der Kernplatte aufgetragenen Masseschichten zusammenhängen. Hierdurch wird letzteren ein fester Halt geboten und gleichseitig eine innige Berührung mit dem stromleitenden Rahmen hergestellt.

Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. — Herm. Schmalhausen in Duisburg. — D. R. P. 105298.

Zwischen dem Diaphragma *d*, welches den mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum *a* abschliesst, und der freiliegenden durchlochten oder anderweitig durchbrochenen Kathode *K* wird ein aus weichen, porösen Stoffen hergestelltes Band *B* ohne Ende in einer Richtung oder ein Bandstreifen hin- und herbewegt. Das Band wird mit der zu gewinnenden Lauge in schwacher Lösung angefeuchtet, welche Flüssigkeit dann während des Durchpassierens zwischen Anoden *A* und Kathode *K* angereichert und nach genügender Anreicherung aus dem Bande ausgepresst wird. Man kann auch die Kathode in Form langer, in der Bewegungsrichtung des Bandes angeordneter Metallstäbe direkt an das Diaphragma anlegen und das Band dann an der Aussenseite der Kathode vorbeibewegen. Hinter dem Hauptbehälter *a* ist zweckmässig noch ein, indessen nicht mit Flüssigkeit angefüllter Behälter a^1 angeordnet, welcher dazu dient, etwa durch das Diaphragma des Hauptbehälters aus dem Anodenraum durchgedrungene Lösung zu zersetzen und so die im Bande enthaltene Lösung zu reinigen. Das Band kann auch mit der zu zersetzenden Lösung getränkt werden, während der Anodenraum keine Flüssigkeit enthält, vielmehr nur durch Anfeuchten der Anoden bezw. des Diaphragmas für gutleitende Verbindung gesorgt wird.

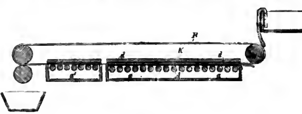


Fig. 120.

Verfahren zur Verhinderung der festen Niederschläge auf der Kohle bei galvanischen Elementen. — Franz Emil Singer in Stenn bei Zwickau. — D. R. P. 105282.

Die Kohle wird mit einem dünnen Ueberzuge aus Zement versehen. Der Zementüberzug ist einesteils genügend porös, um den Stromdurchgang zu ermöglichen, anderenteils im Stande, ein Ansetzen der Niederschläge auf der Kohle zu verhindern.

Neuerung in der Anordnung von Sekundär-Batterien. — Gustave Philippart in Paris. — D. R. P. 105389.

Die die wirksame Masse der Elektrode zusammenhaltende Hülle besteht aus über einander liegenden scheibenförmigen Ringen aus isolierendem oder leitendem Material, wodurch die Ausbesserung schadhafter Teile der Hülle durch Auswechselung der betreffenden Ringe leicht bewirkt werden kann.

Herstellung von Sammlerplatten. — Erhard Goller in Nürnberg. — D. R. P. 105318.

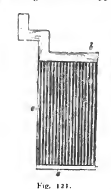


Fig. 121.

Die Elektrode besteht aus mit wirksamer Masse gefüllten dünnen Bleirahmen *a*, welche gitterartig

durchbrochen oder ganz ausgespart sind. Die Rahmen sind mit den Bleistreifen *b* und *c* fest verbunden.

Aluminium-Magnesium-Legierung. — Ludwig Mach in Jena. — D. R. P. 105502.

Durch Versuche ist festgestellt, dass zwecks Erzielung einer grossen Bearbeitungsfähigkeit und hohen Festigkeit bei Herabsetzung des spez. Gewichtes des Reinaluminiums nicht weniger als 10 und nicht mehr als 30 Gewichtsteile Magnesium auf 100 Gewichtsteile Aluminium zugesetzt werden dürfen. Am günstigsten wirkt ein Verhältnis von 10 bis 25 Teilen Magnesium auf 100 Teile Aluminium. Man kann dieser Aluminium-Magnesium-Legierung Schwermetalle und Legierungen von solchen, wie Kupfer, Nickel, Wolfram, Neusilber, hinzufügen. Es hat sich aber gezeigt, dass man bei derartigen Zusätzen noch die besten Resultate erzielt, wenn nur so viel von dem Schwermetall der jeweiligen Aluminium-Magnesium-Legierung zugesetzt wird, dass das spez. Gewicht des reinen Aluminiums nicht überschritten wird.

Verfahren zur Herstellung von trogförmigen, gerippten Sammlerelektroden. — Alberto Tribelhorn in Buenos-Ayres. D. R. P. 105568.

Die trogförmigen, gerippten Elektroden werden als gerippte ebene Platten gegossen, welche darauf durch Durchdrucken die gewünschte Trogform erhalten.

ALLGEMEINES.

Zur Amalgamation von Zink für Elemente können folgende Verfahren benutzt werden. Die Zinkzylinder werden gut mit Sand abgescheuert und, nachdem der Sand durch Abspülen mit Wasser entfernt worden ist, sofort in Quecksilber getaucht, auf dessen Oberfläche Salzsäure gegossen ist. Um am Quecksilber zu sparen, wird ein zylindrisches Glasgefäss benutzt, in welchem sich ein zweites, besehwertes Glasgefäss von geringerem Durchmesser befindet. In den ringförmigen Raum zwischen beiden Gefässen wird das Quecksilber eingefüllt. Nachdem der Zinkzylinder aus dem Quecksilber entfernt worden ist, wird er in ein Gefäss mit Wasser gestellt, um die Säure zu entfernen und das abtropfende Quecksilber zu sammeln. Das Wasser in diesem Gefäss muss häufig erneuert werden. Nach einem anderen Verfahren werden die Zinkzylinder in verdünnter Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure, 10 T. Wasser) gebeizt und in eine Quecksilbersalzlösung $^1/_4$ bis 1 Minute getaucht. Diese Lösung wird in folgender Weise hergestellt: a) 10 Gewichtsteile Quecksilberchlorid werden in 12 T. Salzsäure und 100 T. Wasser gelöst. b) 1 T. Quecksilber wird in 5 T. Königswasser unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Das Königswasser besteht aus 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure. Der Lösung wird so lange Salzsäure zugesetzt, bis die anfänglich milchige Trübung verschwindet. c) 1 T. Quecksilbernitrat wird in 10 T. warmen Wassers gelöst und Salzsäure wie vorher zugesetzt. Nach einem dritten Verfahren werden die Zinkzylinder zuerst in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, dann in eine der Quecksilbersalzlösungen getaucht, abgetrocknet und schliesslich mit metallischem Quecksilber abgerieben. Das zuerst genannte Verfahren dürfte das beste sein, doch ist der Quecksilberverbrauch ziemlich hoch. Das einfache Tauchverfahren wird nicht empfohlen. Da bei der Verwendung von Salzsäure bezw. Quecksilber schädliche Dämpfe entstehen, muss die Arbeit in einem gut ventilierten Raume erfolgen, und die Arbeiter müssen mit Respiratoren und Gummihandschuhen versehen sein. (El. Anz.)

Die Kupfererzeugung der Welt in der Vergangenheit und Zukunft. Ein hervorragendes amerikanisches Fachblatt unternahm es soeben, die eingehendsten Ermittelungen über die Kupfergewinnung der Welt anzustellen und das Ergebnis derselben in Gestalt einer umfangreichen Tabelle zu veröffentlichen. Diese bezieht sich auf die letzten fünf Jahre und ermöglicht einen vorzüglichen Ueberblick über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Länder sowie über das Mass, in dem die Erzeugung des Metalles von Jahr zu Jahr wächst. In letzterer Hinsicht dürfte, wie wir der Zeitschrift »Volldampf« entnehmen, 1899 seine unmittelbaren Vorgänger jedenfalls übertreffen, aber, und das ist für den Verbraucher von ungemeiner Wichtigkeit, schwerlich in einem solchen Umfange, dass durch denselben ein wesentlicher Einfluss auf den Markt ausgeübt werden wird. Dass selbst grosse Käufer dieser Ansicht sind, geht aus der am 14. September aus New York empfangenen Drahtnachricht hervor, dass die Calumet und Hecla Mine soeben 1 500 000 Pfund Kupfer zu $18^3/_8$ Cent zur Lieferung im Februar 1900 verkaufte. Es ist das derselbe Preis, zu dem man gegenwärtig Lake Superior Ingots in New York notiert. Die Produktionszunahme, wie gross sie auch im laufenden Jahre immer ausfallen mag, muss vornehmlich von den alten Minen ausgehen, denn wiewohl wir in neuerer Zeit so viel über Eröffnung neuer und Wiederinbetriebstellung alter zu hören bekamen, ist die Zahl derer, die auch wirklich zu fördern begonnen haben, verhältnismässig klein. Dass die Kupfergewinnung in der nicht allzu fernen Zukunft wieder den Verbrauch übersteigen wird, unterliegt keinem Zweifel. Alsdann haben wir selbstredend einen Preisfall zu gewärtigen, dessen Grösse und Dauer durch zwei Einflüsse bestimmt werden dürfte. Der eine ist die etwaige Abnahme des Konsums, und den anderen wird das eventuelle Schliessen derjenigen Minen bilden, die bei wesentlich niederen Preisen nicht länger auf die Kosten kommen. Was den ersteren, die mögliche Verbrauchsverminderung anbetrifft, so muss berücksichtigt werden, dass die ausnahmsweise starke Vermehrung verschiedener Kriegsflotten für einen bedeutenden Teil des Mehrverbrauches verantwortlich war. — Was nun die eingangs erwähnten Statistiken anbetrifft, so erhellt aus denselben, dass die Vereinigten Staaten im vorigen Jahre 243 069 Tonnen Kupfer oder 55,1 % der ganzen Weltproduktion lieferten. Der nächstgrösste Produzent war Spanien mit 12,3 % oder 54 077 Tonnen. Japan erzeugte 5,8 %, Chile 5,7 %, Deutschland 4,6 % und Australien 4,1 % der Gesamtmenge von 441 283 Tonnen. Diese letztere betrug in 1894 nur 324,764 Tonnen, stieg also binnen fünf Jahren um nicht weniger als 111 208 Tonnen. Lediglich

die Vereinigten Staaten, Spanien, Chile und Australien hatten seither Kupfer für die Ausfuhr übrig, doch neuerdings veranlassten die hohen Preise auch kleine Verschiffungen aus Japan. In Anbetracht der wichtigen Rolle, die Amerika auf dem Kupfermarkte spielt, dürfte es von Interesse sein, dass der Anteil, den dasselbe an der Produktionszunahme hat, in 1894 und 1895 im Vergleich zu demjenigen der anderen Länder mit grosser Schnelligkeit wuchs, doch seitdem blieb er sich alljährlich gleich. Der Kupferverbrauch nahm im vorigen Jahre einen ungeheuren Umfang an, und die Reservevorräte an den Hauptstapelplätzen erreichten den tiefsten, seit langer Zeit dagewesenen Standpunkt. Daraus ging also hervor, dass der Konsum die Produktion überholt hatte. Ausser mit dem vermehrten Schiffsbau hing das mit der grossen Regsamkeit in der Elektrotechnik zusammen, die allem Anscheine nach auch noch weiter fortdauern wird, und so wie die Dinge jetzt liegen, verspricht der diesjährige Kupferkonsum den vorjährigen noch zu übertreffen. Die Frage ist nun, wie dieser Bedarf befriedigt werden kann und welchen Einfluss er angesichts der angestrebten Produktionserhöhung auf den Markt haben wird. Alles, was man bisher über Kupfersubstitute gesagt und geschrieben hat, verdient keine ernstliche Beachtung. Nickel lässt sich für einige Zwecke an Stelle von Kupfer verwerten, aber es ist viel zu teuer und auch nur in beschränkter Menge erhältlich. Aluminium vermochte in der Elektrotechnik gute Dienste zu leisten und ist im Verhältnis billiger als Kupfer, doch wird vorläufig davon viel zu wenig erzeugt, als dass es jenem Konkurrenz machen konnte. Zink aber wäre nur in ganz vereinzelten Fällen als Substitut verwendbar. — Vor Ablauf weiterer zwölf Monate dürfte sich der Einfluss der neuen Kupferminen kaum fühlbar machen. Unter diesen befinden sich übrigens verschiedene Schwindelunternehmungen, vor deren einer, der Val Verde Copper Company, sogar unlängst der Gouverneur Murphy von Arizona offiziell warnte.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kerntler, Franz. Die Unität des absoluten Masssystems in Bezug auf magnetische und elektrische Grössen. Verlag von B. G. Teubner. Preis geheftet M. 1,50.

Die bis jetzt eingeführten absoluten Masssysteme, welche der Verfasser kurz als statische und magnetische von einander unterscheidet, macht für den wissenschaftlich und technisch Arbeitenden stets eine Menge von Umrechnungen nötig. Der Schwerpunkt der Arbeit, die wir allen unseren Lesern sehr empfehlen, liegt in den Berichtigungen der Auffassungen über eine Reihe von elektrischen Grössenarten. Der Verfasser zeigt, dass aus der Art und Weise, in welcher man die mechanischen Masse auf die magnetischen und elektrischen Grossen anwendet, nur ein einziges sogenanntes Masssystem resultiert.

Kahlbaum, Dr. Georg W. A. Professor an der Universität Basel. **Monographieen aus der Geschichte der Chemie.** III. Heft. Berzelius Werden und Wachsen 1779—1821 von H. G. Söderbaum. Mit einem Titelbild. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig. Preis geheftet M. 6,—, gebunden M. 7,30.

Wenn wir das Erscheinen vorliegender Monographieen bereits früher (Jahrg. V, S. 156, Jahrg. VI, S. 87) mit Freuden begrüsst haben, so rechtfertigt jeder neu erscheinende Band unser damaliges Urteil. Der vorliegende III. Band ganz insbesonders ist dazu angethan, das Interesse in höchstem Masse zu fesseln, behandelt er doch das Leben und Wirken des grössten aller Chemiker, des Altmeisters der Chemie, das Leben von Berzelius. Kein Chemiker hat jemals soviel für unsere Wissenschaft gethan, keiner soviel Schüler mit bedeutenden Namen herangebildet, keiner einen Zweig der Wissenschaft in ähnlicher Weise gefördert als eben Berzelius, und da bei der heutigen Art und Weise des chemischen Studiums die Geschichte der Chemie leider viel zu viel vernachlässigt wird, so wird jeder Chemiker an der Hand des vorliegenden Werkes sich über Berzelius und seine Arbeiten informieren können. In fünf Kapiteln behandelt der Verfasser zunächst die Jugend- und Studienjahre. Es folgt dann das für unsere engeren Fachgenossen wichtigste und interessanteste Kapitel über die Periode der elektrochemischen Untersuchungen, welchem sich Kapitel über Lavoisier-Berzelius'sche Sauerstofftheorie, über die bestimmten Proportionen und über die chemische Sprache anschliessen. Das Werk ist mit einem Bild von Berzelius geschmückt, das bisher noch nicht veröffentlicht wurde und welches ihn in seinen Jugendjahren darstellt.

Graetz, Dr. L. Professor an der Universität München. **Die Elektrizität und ihre Anwendungen.** Mit 483 Abbildungen. Achte vermehrte Auflage (Doppelauflage). Verlag von J. Engelhorn. Brosch. M. 7,—, geb. M. 8,—.

Wir haben bereits in diesem Jahrgang (S. 20) die siebente Auflage besprochen, und die Schnelligkeit, mit welcher die verschiedenen Auflagen dieses Werkes aufeinander folgen, ist wohl die beste Empfehlung für dasselbe, so dass wir dieser so rasch auf die vorhergehenden gefolgte Auflage wohl keine weiteren Worte der Empfehlung mit auf den Weg zu geben brauchen.

Hempel, Dr. Walther. Professor an der technischen Hochschule zu Dresden. **Gasanalytische Methoden.** Mit 127 eingedruckten Abbildungen. Dritte Auflage. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis geheftet M. 11,—.

Der Verfasser ist auf dem in vorliegendem Werke behandelten Gebiete wohl eine der ersten Autoritäten, und aus diesem Umstande lässt sich der Wert des vorliegenden Werkes herleiten — sind doch alle Erfahrungen desselben darin niedergelegt. Bei der Wichtigkeit der Gasanalyse für die gesamte Technik sollte das vorliegende Werk in keinem Betriebe und in keinem Laboratorium fehlen, umsomehr als in demselben auch die Analyse der für die Technik wichtigsten Gase, so der Rauchgase, der Generator- und Hochofengase u. s. w., genau abgehandelt ist. Auch das neueste, technisch verwendete Gas, das Acetylen, findet bereits seine eingehende Würdigung. Die Darstellung des Stoffes ist eine äusserst klare und deutliche. Zahlreiche Abbildungen erleichtern das Verständnis, und die ganze Anlage ist so gehalten, dass auch der Ungeübte nach den gegebenen Vorschriften sofort arbeiten kann.

Minet, Adolphe. Ingenieur, Redakteur der Zeitschrift l'Electrochimie. **Analyses électrolytiques** (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Broschiert 2,50 Fr., kartonniert 3 Fr.

Das vorliegende neue Werk ist die Fortsetzung einer Reihe von vier schon früher im Verlage der »Encyclopédie« erschienenen Bände über die Elektrochemie, die von demselben Verfasser sind.

Die Methoden der quantitativen elektrolytischen Analysen der Metallen, welche in dem vorliegenden Werke beschrieben sind, stützen sich auf eine lange Erfahrung und haben sich bereits in der Praxis bewährt.

Das Buch wird für Elektrotechniker und Chemiker von grossem Interesse und von grossem Nutzen sein.

Heyne. Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. Bd. 3. Spanisch-Deutsch-Englischer Teil. Verlag von Gerhard Kühtmann. Preis M. 4,80.

Wir haben bereits früher auf die beiden ersten Bände hingewiesen und machen hierdurch unsere Leser auf das Erscheinen des dritten Bandes, welcher eine Ergänzung der beiden vorhergehenden bildet, aufmerksam.

Gérard (Eric). Direktor des elektrotechnischen Instituts Montefiore. **Leçons sur l'Electricité**, gelesen an dem Institut zu Montefiore. VI. Auflage, zwei starke Bände; 1899—1900. Verlag von Gauthier-Villars. Paris. Preis 24 Fr.

Fünf Auflagen sind in wenigen Jahren verkauft, ein günstiges Zeugnis für das Interesse, welches diesem Werke entgegengebracht wird. Alle diese Auflagen sind mit der Wissenschaft von der Elektrizität und ihren Anwendungen fortgeschritten, es sind alle Erfindungen und alle Verbesserungen vollkommen berücksichtigt worden.

Während im ersten Band die Theorie der Elektrizität und ihre Erzeugung dargestellt ist, enthält der soeben erschienene zweite die technischen Anwendungen zur Erzeugung von Licht, Bewegung, Wärme u. s. w. Er beginnt mit der Beschreibung der Leitungen und Stromverteilungen, jenen Vermittlern zwischen den Maschinen, welche die Kraft erzeugen, und denen, welche sie verbrauchen.

Ganz besondere Studien sind der Berechnung der Spannungsabnahme bei Wechselströmen gewidmet, sowie der Umwandlung der letzteren in Gleichstrom, was in der letzten Zeit besonders häufige Anwendung findet. Auch die Frage der Telegraphie ohne Draht hat Anregung zu einem besonderen Kapitel gegeben.

Schliesslich sind auch die neuesten Fortschritte der Elektrochemie einer Prüfung unterzogen, was unsere Fachgenossen ganz besonders interessieren wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. A. 6318. Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler — Akkumulatoren- und Elektricitätswerke Aktiengesellschaft vormals W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 12. J. 4093. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. — Dr. Paul Imhoff, Liverpool, Engl.; Vertr.: A. du Bois-Reymond und Max Wagner, Berlin, Schiffbauerdamm 29a.

Kl. 12. J. 5042. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. — Dr. Paul Imhoff, Liverpool, Engl.; Vertr.: A. du Bois-Reymond und Max Wagner, Berlin, Schiffbauerdamm 29a.

Kl. 12. T. 6372. Elektrode zur Erzeugung von Calciumcarbid. — Raimund Trost, Ober-Rohrdorf, Schweiz; Vertr.: Maximilian Mintz, Berlin, Unter den Linden 11.

Kl. 12. C. 8291. Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — The Commercial Development Corporation Limited, Liverpool, 34 Castle Street Lancashire, Engl.; Vertr. C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 21. B. 24770. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Schicht von Bleisuperoxyd auf Sammlerelektroden. — Dr. Hermann Beckmann, Witten a. d. Ruhr.

Kl. 21. L. 13010. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — Karl Liebenow, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21. B. 25015. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen. — Firma Hugo Bremer, Neheim.

Kl. 21. B. 25587. Metall- oder metalloidsalzhaltige Elektroden für Bogenlampen. — Firma Hugo Bremer, Neheim.

Kl. 21. St. 5800. Elektrolyt für Sammelbatterien — Dr Alfred Sternberg, Berlin, Rankestr 4.

Erteilungen.

Kl. 21. 108632. Sammlerelektrode. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co., Hamburg, I. Fehlandstr 19b.

Kl. 21. 108921. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Dr. E. Andreas, Dresden, Freibergerstrasse 87.

Kl. 21. 108964. Galvanisches Element mit zwei konzentrischen Zinkzylindern. — Elektricitäts-Aktiengesellschaft Hydrawerk, Berlin, Oranienburgerstrasse 5.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 125645. Akkumulatoren-Platte mit durchbrochenem oder vollem Kern und taschenartig angeordneten Lamellen — Maschinenfabrik E. Franke, Berlin.

Kl. 21. 126014. Als Untergestell für Sammelbatterien dienende, aus Porzellan, Steingut Thon oder anderem säurebeständigen Material bestehende Isolierkörper von konischer oder Glockenform, deren kleinere Durchmesser unten liegen. — Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen, Kalk bei Köln.

Kl. 21. 126211. Element, bei welchem die Kohle-Elektrode innerhalb der Stoffhülle in eine Papier- oder Papphülse eingepresst ist. — Hermann Oelze, Berlin, Admiralstrasse 18b.

Kl. 21. 126301. Transportables nasses Element mit Zink- und Kohlenzylinder, welch letzterer durch einen am Boden des Glases emporgedrückten Zapfen gehalten wird. — Paul Nitzschke, Kottbus.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VI. Jahrgang. Heft 12. 1. März 1900.

ÜBER AKKUMULATOREN-KÄSTEN.

Von *J. B. Höhn.*

Die zu einem wichtigen Requisit der Elektrotechnik gewordenen Akkumulatorenkästen bilden jetzt einen bedeutenden Zweig der Hartgummi-Fabrikation und werden bereits so mannigfach hergestellt, — mannigfach weniger nach Form als nach Bearbeitung und nach der Zusammensetzung des verwendeten Hartgummis —, dass sie die von ihnen verlangten Eigenschaften und die notwendige Leistungsfähigkeit nicht in gleichem Masse zeigen, uud es von Vorteil sein dürfte, näheres über ihre Fabrikation zu erfahren.

Hartgummi, wie er für elektrotechnische Zwecke gebräuchlich ist oder noch bis in die jüngste Zeit gebräuchlich war, besteht im wesentlichen nur aus Kautschuk und Schwefel. Ein solches Produkt wird man jedoch gegenwärtig wenig mehr antreffen, teils aus Gründen, die in der scharfen Konkurrenz der Gummifabriken liegen, teils aus dem nun einmal vorhandenen Zug, den Verbrauch einer Ware möglichst zu verallgemeinern, wozu ja die Verbilligung sehr beiträgt, teils aus Gründen, die mit anderen Ansprüchen, an Farbe, Politur usw., zusammenhängen. Am besten hat sich noch jener Hartgummi bewährt, dem ausser Rohkautschuk nur die zu feinstem Staub gemahlenen Abfälle in nicht zu hohem Prozentsatz zugesetzt werden, und der zur Erhöhung der Politur mit einer gewissen Menge Leinöl versetzt ist. An und für sich ist es ja gewiss nicht zu verwerfen, dass die Abfälle des so teuren Materials, die sich bei dem Herausarbeiten von Gebrauchsartikeln aus den ursprünglichen Platten, Stäben oder Röhren ergeben, in geeigneter Weise wieder nutzbar gemacht werden; aber ob sie gerade für neue Fabrikate zu elektrotechnischen Zwecken und besonders auch zu Akkumulatorenkästen ein geeignetes Material abgeben, ist in vielen Fällen sehr fraglich. Es ist oft unvermeidlich, dass sie mehr oder weniger feine Stahlsplitter, von der Bearbeitung herrührend, enthalten, von denen zwar die groberen durch Aussuchen entfernt werden können, die kleineren und kleinsten jedoch im Gummi verbleiben; und das Vorhandensein metallischer Teile kann nur einen nachteiligen Einfluss ausüben.

Ihre Anwesenheit kann durch chemische Untersuchung nur sehr schwer festgestellt

werden, wenn sie nicht in besonders grosser Menge vorhanden sind, da z. B. Eisenverbindungen immer in unverfälschtem Rohgummi selbst vorkommen. Zudem ist es auch fast unmöglich, den Nachweis zu erbringen, dass feingemahlene Hartgummiabfälle verwendet worden sind, denn, obgleich sich derselbe nicht mehr so innig vermischen lässt wie zwei Rohgummisorten miteinander, so ist doch meist auch bei starker Vergrösserung nichts von ihm zu bemerken, da auch glatte, nicht polierte Flächen eines Gegenstandes wie feingekörnt aussehen, was sich jedoch auch nicht als untrügliches Erkennungsmerkmal ausprechen lässt; vorkommende Metallteilchen dagegen sind leichter bei einiger Vergrösserung zu entdecken.

Einen besseren Anhaltspunkt bildet das spezifische Gewicht. Dasselbe liegt nämlich bei ganz reinen Sorten nicht über 1,20, bei solchen, die gemahlene Abfälle enthalten, jedoch immer höher, bis zu 1,25, bei welcher Zahl man mit Sicherheit auf jene Beimischung schliessen kann. Ist aber das spezifische Gewicht noch höher, so hat man es mit dem Vorhandensein von grösseren Mengen Mineralsubstanzen zu thun, als sie im Rohgummi enthalten sind (und durch den Schwefel als solchen hinzukommen), die absichtlich zugesetzt wurden.

Derartige Fabrikate werden gegenwärtig (wir entnehmen diese Ausführungen mit freundl. Genehmigung der »Elektrizität«) unter verschiedener Bezeichnung hergestellt, und sie enthalten als Hauptbestandteil Eineralischer Natur Kreide, wie zur Färbung misenoxyd. Es ist indess nicht ausser Acht zu lassen, dass bei sonstigen Vorzügen, die sie dem Hartgummi etwa zu verleihen mögen, alle derartigen Körper bei weitem nicht die Isolierfähigkeit von Kautschuk und von Schwefel besitzen, und deshalb den Wert des Hartgummis nach dieser Seite hin vermindern. Aber es laufen auch noch andere Beimischungen mit unter, die als sehr schädlich bezeichnet werden müssen, ohne dass sie irgendwelche Vorzüge im Gefolge hätten. Vielen Kautschukfabrikaten werden nämlich sogenannte Surrogate zugesetzt, die im wesentlichen aus Oelen mit Schwefel oder mit Chlorschwefel hergestellt sind. Die Surrogate ersterer Art, die ausschliesslich mit Schwefel hergestellten, mögen lediglich die Festigkeit und Haltbarkeit des Hartgummis nachteilig beeinflussen, aber der Chlorgehalt der letzteren wirkt bei Akkumulatoren entschieden ebenso, wie der Chlorgehalt der Schwefelsäure oder des Wassers; ihre Anwendung zu diesen Zwecken ist also absolut zu verwerfen. Es ist um so notwendiger, dies zu beachten, als solche Surrogate von den Fabrikanten durchaus nicht absichtlich dem Hartgummi zugesetzt worden sein können, sondern dass sie sich in feingemahlenen Abfällen anderer Provenienz schon vorfanden und so unbemerkt mit durchschlüpften. Deshalb ist es nicht für den Hartgummifabrikanten geboten, sich von der Abwesenheit von Chlor in anderwärts bezogenen gemahlenen Hartgummi zu überzeugen, sondern auch für den Abnehmer von Wichtigkeit, eine Prüfung hierauf anzustellen.

Was die Anfertigung der Akkumulatorenkästen in technischer Hinsicht anlangt, so geschieht sie derart, dass die Wände aus einzelnen Gummiplatten vor der Vulkanisation zusammengesetzt werden, nachdem die Berührungsflächen vorher mit einer dicken Gummilösung bestrichen wurden; dann werden sie, mitsamt der Form um die Façon zu erhalten, vulkanisiert. Dieses blosse Zusammenfügen mit der Hand hat jedoch den Nachteil, dass die Nahtstellen häufig nicht absolut dicht zu erhalten sind oder im Gebrauche bald wieder undicht werden. Es ist daher unter allen Umständen vorzuziehen, nur solche Fabrikate zu kaufen, die in einer Presse zusammengefügt werden. Bei dieser Methode nämlich werden die einzelnen Gummistücke an den Randern so innig zusammengefügt, dass sie sich nach der Vulkanisation in der That wie aus einem Stück geformt verhalten. Das Durchbrechen der Ansatzstellen von Flüssigkeiten ist ganz ausgeschlossen, und die einzelnen Seitstücke können auch bei höherer Temperatur nicht von einander losgelost werden, was bei solchen, die lediglich mit der Hand zusammengefügt sind, oft mit Leichtigkeit geschehen kann.

Die eine oder andere Art der Herstellung ist auf den ersten Blick zu erkennen, indem das Vorhandensein von Rissen oder Rinnen und grösseren oder kleineren Abständen der Wände voneinander bei Press-Arbeit niemals vorkommt.

DER TRANSPORTABLE WATT-TROCKEN-AKKUMULATOR.

Von *Dr. R. Kieseritzky.*

Der Gedanke, die flüssige bewegliche Schwefelsäure im Akkumulator durch eine Trockenfüllung zu ersetzen, d. h. durch eine Masse zu ersetzen, welche fest zwischen den Platten befindlich von dem Elektrolyten vollständig durchtränkt ist, dieser Gedanke ist ja so alt wie der Akkumulator selbst oder, genauer genommen, noch älter, da er ja analog in den schon früher bekannten Trockenelementen sich verwirklicht findet.

Wahrend aber bei gewöhnlichen Elementen dieses Problem verhältnismässig leicht zu lösen ist, da intensive Leistungen von ihnen nicht beansprucht werden, treten bei Akkumulatoren ungeheure Schwierigkeiten auf. Die Kapazität des Akkumulators, die intensiven Ströme, die er zu liefern im Stande ist, der grosse Nutzeffekt, mit dem er arbeitet, kurz gesagt, das ganze Wesen des Akkumulators beruht zum Teil auf seinem geringen inneren Widerstande. Vergrössert man diesen Widerstand, so verschwinden diese Vorzüge, die der Akkumulator aufweist, immer mehr und mehr.

Das war die Klippe, an der alle bisherigen Versuche scheiterten, einen praktisch brauchbaren Trockenakkumulator zu konstruieren. Die Zahl dieser Versuche ist nicht gering: sei es, dass man mit Schwefelsäure getränkte Körper wie Thon, Bimstein, Glaswolle, Asbest, Kieselguhr etc. zwischen die Platten schichtete, sei es, dass man die Schwefelsäure gelatinierte. Keiner von diesen sogenannten Trockenakkumulatoren konnte in die Praxis Eingang fingen; denn sie alle litten an dem grossen Uebelstande, dass ihr innerer Widerstand so bedeutend erhöht wurde, dass die Kapazität eines derartigen Akkumulators mit Trockenfüllung nur ca. dreiviertel oder noch weniger derjenigen betrug, welche derselbe Akkumulator mit nassem Einbau besass. Auch alle anderen Vorzüge des Akkumulators nahmen natürlich in ähnlichem Sinne ab. So verhindern z. B. alle diese Körper den sich bildenden Gasen den leichten Durchgang. Dadurch wächst der innere Widerstand noch mehr und ist ferner durch das periodische gleichsam explosionsartige Entweichen der Gase stets schwankend. Die Folge davon ist, dass ein grosser Vorteil, den der Akkumulator sonst besitzt und der in der Lieferung von sehr konstanten Strömen besteht, ganz verloren geht.

Wir können jedoch die weiteren so zahlreichen Uebelstände, welche alle bisherigen Trockenakkumulatoren aufwiesen, übergehen. Nach langen Versuchen ist es den Watt-Akkumulatoren-Werken in Zehdenick an der Havel gelungen, diese Schwierigkeiten zu überwinden und eine billige, besonders präparierte Trockenmasse D. R. P. ausfindig zu machen, welche jetzt derartig vervollkommnet ist, dass sie die guten Eigenschaften des nassen Einbaues nicht schmälert, dagegen im Vergleich zum nassen Einbau so grosse Vorzüge zeigt, dass die letzten Bedenken schwinden müssen, den Akkumulator als Kraftquelle für automobile Zwecke zu benutzen.

Zu den ständigen Klagen bei der Anwendung von transportablen Batterieen mit nassem Einbau für automobile Zwecke gehören die Säureschäden und der intensive Säuregeruch, der immer unerträglicher wird, je älter die Batterieen werden.

Beiden Uebelständen wird durch den Watt-Trocken-Akkumulator abgeholfen. Die Säure eines derartigen Akkumulators ist überhaupt garnicht sichtbar; sie kommt erst zum Vorschein, wenn man in die Trockenmasse hineindrückt. Ein Verspritzen und Ausfliessen der Säure — wie es bei transportablen Akkumulatoren mit nassem Einbau, die Traktionszwecken dienen, unvermeidlich ist — ist daher beim Watt-Trocken-Akkumulator völlig ausgeschlossen. Aber auch der intensive Säuregeruch wird verhindert. Dieser Säuregeruch entsteht nämlich dadurch, dass die beim Laden des Akkumulators auftretenden Gase, welche an und für sich geruchlos und unschädlich sind, sich mit Säuredämpfen sättigen, ja selbst die Säure fein in der Luft zerstäuben. Bei dem Watt-Trocken-Akkumulator streichen aber diese mit Säure gesättigten Gase, vordem sie ins Freie gelangen, durch die oberen Schichten der Trockenmasse und werden hier gleichsam filtriert, da die mitgerissene Säure sich an der Trockenmasse wieder kondensiert und von derselben zurückgehalten wird.

Ein weiterer Vorteil davon ist auch der, dass der Elektrolyt bedeutend weniger verdampft als beim nassen Einbau, und dass daher ein Nachfüllen von Flüssigkeit hier weit seltener nötig wird. Dadurch ist die Pflege der Watt-Trocken-Akkumulatoren be-

deutend einfacher, als die derjenigen mit nassem Einbau.

Aber noch ein anderer Umstand macht die Behandlung dieser Trocken-Akkumulatoren weit einfacher und namentlich auch sauberer.

Es ist ja bekannt, was für Schwierigkeiten bei transportablen Akkumulatoren mit nassem Einbau die Kurzschlüsse verursachen. Um dieselben zu verhüten, müssen die einzelnen Zellen stets aufmerksam kontrolliert werden; es müssen Zellen häufig umgebaut und namentlich häufig die umständlichen und unsauberen Waschungen der Zellen vorgenommen werden, welche jedem den Akkumulatorenbetrieb auf die Dauer verleiden müssen.

Um das Abfallen der aktiven Masse zu verhindern, bedeckte schon Faure seine Platten mit Flanell, ohne jedoch das gewünschte Ziel zu erreichen. Die Weiterentwickelung dieser Gedanken führte zur Konstruktion der sogenannten Kapselelektroden, welche wenigstens die Kurzschlüsse, die durch das Abfallen der Masse entstehen, verhindern sollten. Abgesehen davon, dass auf diese Weise wieder der innere Widerstand des Akkumulators zu sehr erhöht wurde, wird natürlich durch derartige Scheidewände der Konzentrationsausgleich im Elektrolyten sehr erschwert. Konzentrationsströme und schlechte Kapazität sind die Folgen, sodass alle diese Erfindungen nie einen Erfolg aufzuweisen hatten.

Alle diese Schwierigkeiten, welche der nasse Einbau transportabler Akkumulatoren mit sich bringt, beseitigt der Watt-Trocken-Akkumulator mit einem Schlage.

Die eigentümlich präparierte Trockenmasse, welche den Elektrolyten aufnimmt, befindet sich festgepresst zwischen den Platten. Es ist daher nicht weiter nötig, wie beim nassen Einbau, die Entfernung der Platten durch besondere Isolationsstäbe aufrecht zu halten. Das wird besser als durch Isolationsstäbe durch die Trockenmasse selbst erzielt. In derselben ruhen die Platten fest eingebettet, ohne auch nur den geringsten Spielraum zur Bewegung zu besitzen. Krümmungen der Platten sind daher ganz ausgeschlossen. Den besten Beweis dafür liefern die ausgedienten Watt-Trockenzellen der Berlin-Charlottenburger Strassenbahn, deren Platten trotz der intensiven Beanspruchung, der sie unterworfen sind, stets unverändert ihre Gestalt beibehalten.

Da die Kurzschlüsse, welche durch Krümmungen der Platten oder durch Abfallen der aktiven Masse entstehen, durch die zwischen den Platten befindliche isolierende Trockenmasse unmöglich gemacht werden, ist natürlich die Pflege dieser Trockenakkumulatoren im Vergleich zu allen Akkumulatoren mit nassem Einbau die denkbar einfachste.

Abziehen der Säure, um den ständig sich bildenden Bodensatz zu entfernen, Waschungen der Platten, Auswechseln von gekrümmten Platten etc., alle diese Manipulationen, welche beim nassen Einbau unvermeidlich sind und welche nicht nur viel Arbeit verursachen, sondern namentlich durch die grosse Unsauberkeit jeden von der Anwendung von Akkumulatoren für automobile Zwecke bald abschrecken, alle diese Unannehmlichkeiten fallen beim Watt-Trocken-Akkumulator weg.

Ein weiterer Vorteil des Trockeneinbaues besteht darin, dann man die Zwischenräume zwischen den einzelnen Platten weit enger wählen kann als beim nassen Einbau, weil eben Kurzschlüsse im Inneren der Zelle zwischen den verschiedenen Platten durch die Trockenmasse verhindert sind. Diese Raumersparnis ist aber bei Batterieen, die Traktionszwecken dienen, von grösster Wichtigkeit, weil es im automobilen Betriebe sehr darauf ankommt, dass die Batterie bei grösster Leistungsfähigkeit und längster Lebensdauer bei geringstem Gewicht so wenig umfangreich wie möglich ist.

Dieser Umstand wird auch noch besonders dadurch begünstigt, dass man beim Trockeneinbau im Vergleich zum nassen Einbau dünnere Platten verwenden kann, ohne die Haltbarkeit derselben zu verringern.

Sind die Platten aber dünner und die Zwischenräume zwischen den Platten noch dazu schmäler, so geht daraus hervor, dass man beim Trockeneinbau im gleichen Zellenraume eine grössere Zahl Platten unterbringen kann, als es beim nassen Einbau möglich wäre. Dadurch wird die Plattenoberfläche dieser Zelle vergrössert, und bei gleichbleibender Gesamtstromstärke ist infolgedessen die Stromdichte, welche die Oberflächeneinheit der Platten trifft, geringer. Auf diese Weise gelingt es, durch den Trockeneinbau Grossoberflächenzellen von geringem Umfange zu konstruieren, ohne die Vorteile, welche in den parallelen Faureplatten liegen, aufzugeben.

Die ersten Versuche, diesen Watt-Trockenakkumulator im Betriebe zu erproben, wurden vor ca. zwei Jahren auf der Berlin-Charlottenburger Strassenbahn gemacht. Die günstigen Resultate, welche derselbe lieferte und die Verbesserungen, welche die Trockenmasse im Laufe der Zeit erfuhr, brachte ihn

schliesslich zur allgemeinen Anwendung auf dieser Strassenbahn.

Die günstigen Erfolge, die hier erzielt wurden, verschafften ihm dann weitere Anerkennungen im Betriebe von schienenlosen, automobilen Wagen, elektrischen Booten, Schleppern etc., ja sogar von Vollbahnwagen und Lokomotiven.

Die Watt-Trockenakkumulatoren werden vollständig fertig gelötet, mit Trockenfüllung versehen und vollgeladen zum Versande gebracht. Am Bestimmungsort sind daher nur die einzelnen Zellen in den Batterieraum zu stellen und mit einander zu einer Batterie zu vereinigen. Diese Arbeit wird noch dadurch besonders vereinfacht, dass die Verbindung der einzelnen Zellen unter einander nicht wie gewöhnlich durch umständliche Lötungen hergestellt wird, sondern durch eine durch D. R. G. M. geschützte, säurefeste Hartbleiverschraubung von flexiblen Polverbindungsstucken, welche aus einem System biegsamer Bleibänder bestehen. Auf diese Weise wird viel Montagematerial und Arbeit erspart uud andererseits eine grosse Dauerhaftigkeit erzielt. Diese Arbeit ist ausserdem von jedem leicht ausführbar, während zur Lötung stets Uebung gehört. Daher sind auch Defekte an den Zellenverbindungen leicht zu beseitigen, ohne dass dazu ein Bleilöter in Anspruch genommen zu werden braucht. Alle diese Umstände haben diese Verbindungsweise in der Praxis sehr beliebt gemacht.

Von den drei schon obenerwähnten Grundtypen: C., Stg und St erweist sich die Type C besonders geeignet fur transportable Beleuchtungsanlagen, z. B. von Kutschwagen, Omnibussen, Eisenbahnen etc.; aber auch zum Betriebe von kleinen Automobilwagen und kleinen elektrischen Booten ist sie zu empfehlen, während für grössere, automobile, schienenlose Wagen, Strassenbahnwagen und grössere Boote die Type Stg zur Anwendung gelangt. Zum Betriebe von ganz grossen Strassenbahnwagen, von Rangier- und Vollbahn-Lokomotiven, von Schleppern etc. eignet sich namentlich die Type St. So funktionierten z. B. in den ganz grossen Wagen der Berlin-Charlottenburger Strassenbahn auf der Linie Berlin—Kupfergraben—Charlottenburg-Strassenbahnhof die Type St3 zur vollen Befriedigung der Bahndirektion, obgleich die Anforderungen, die hier an die Batterieen gestellt wurden, recht bedeutend waren. Auf der oben erwähnten Linie herrschte der reine Akkumulatorbetrieb mit Ladung der Batterieen auf einer Endstation.

Auf den Linien mit gemischtem Betriebe derselben Strassenbahn gelangt dagegen die Type Stg2 zur Anwendung. Noch kürzlich im Laufe des einen Monats Oktober haben die Watt-Akkumulatoren-Werke 40 ganz neue Wagen für die Berlin - Charlottenburger Strassenbahn mit ihrem Stg2-Trocken-Akkumulator ausgerüstet. Die ganze Ausrüstung dieser Wagen, die säuredichte Auskleidung der Batterieräume, die grosse Sauberkeit dieser neuen Trockenbatterieen etc. ist sehenswert.

DIE TECHNISCHE DARSTELLUNG VON HYPOCHLORIDEN DURCH ELEKTROLYSE.

Von Ober-Ingenieur *Victor Engelhardt*, Wien.*)

In den Fachzeitschriften der Papier- und Textilbranche findet man neuerdings wieder öfter Besprechungen, welche die sogenannte »elektrische Bleiche« zum Gegenstande haben. Ich sage »sogenannte«, denn eigentlich haben wir es bei dem heutigen Stande der Angelegenheit weniger mit einem neuen Bleichverfahren zu thun, als mit der Herstellung eines Bleichmittels durch Elektrolyse der Chloridlösung eines Alkalis oder Erdalkalis. — Andererseits sind allerdings vereinzelte Verfahren aufgetaucht, welche man mit voller Berechtigung als elektrische Bleichen bezeichnen kann, es sind dies jene Verfahren, bei welchen der zu bleichende Stoff, also das Gewebe oder die Papiermasse direkt als Diaphragma dienen und durch elektrolytische Zersetzung der vom Bleichgute aufgesaugten Chloridlösung die Bleiche bewirkt werden soll. — Diese Verfahren haben aber keine weitere Verbreitung gefunden. — Dafur kam man sehr bald zur

*) Nach frdl. eingesandtem Separat-Abdruck der »Oesterr. Chemiker-Zeitung«.

Einsicht, dass auf elektrischem Wege hergestellte Natriumhypochloridlösungen (diese kommen jetzt ja eigentlich nur mehr in Betracht) grosse Vorteile für den Konsumenten aufweisen müssen. — Als solche Vorteile musste man die folgenden Thatsachen gelten lassen:

1. Es ist dem Konsumenten die Möglichkeit geboten, sich das Bleichmittel an Ort und Stelle selbst nach Massgabe seines oft schwankenden Konsums zu erzeugen, ohne von den Preisschwankungen des Chlorkalkmarktes abhängig zu sein und ohne belästigende Rückstände in den Bereich seiner Fabrikation zu bekommen.

2. Das Bleichmittel dringt infolge Abwesenheit von Kalksalzen rascher in die Faser ein, bleicht regelmässiger und ohne nennenswerte Schwächung der Faser.

3. Es erfolgt keine Belästigung der Arbeiter, und kann die Erzeugung jeden Augenblick in Gang oder ausser Betrieb gesetzt werden.

4. Es tritt eine Ersparnis an Chlor ein.

Dies war eine Reihe von Vorteilen, welche gewiss jeden Konsumenten bewegen musste, der Frage näher zu treten und dieselbe vom Standpunkte seiner lokalen Verhältnisse aus zu betrachten. Nun rechneten die ersten Erfinder für alle derartigen elektrischen Anlagen von Haus aus eine ganz bedeutende Ersparnis, gingen aber von Voraussetzungen aus, die sich später zum Teil nicht erfüllten und daher zu manchen Enttäuschungen führten.

Zunächst waren die ersten Apparate in Bezug auf das verwendete Material nicht sehr dauerhaft, verlangten also hohe Amortisationsquoten, andererseits waren die elektrolytischen Nutzeffekte niedriger als die heute erzielten, wodurch das Anlagekapital stieg. — Eine weitere Voraussetzung, die sich nicht erfüllte, war die stetige Wiederverwendung des Elektrolyten.

Da durch die Sauerstoffabgabe bei der Bleiche das ursprünglich angewandte Chlorid regeneriert wird, so glaubte man, stets mit demselben Elektrolyten arbeiten zu können und nur jene Mengen des Chlorides ersetzen zu müssen, welche als Lösung mechanisch von dem gebleichten Stoffe zurückgehalten wurden. Verstärkt wurde diese Ansicht durch die von Cross & Bevan im Jahre 1891 durchgeführten Versuche, welche aus der Differenz an Chloriden in der Lösung vor und nach der Bleiche ein Mass für die eingetretene Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten geben sollten. Cross & Bevan bezifferten diese Chlorverluste bei

Chlorkalk mit . . . 26—29%
Natriumhypochlorid . . 21—27%
Magnesiumhypochlorid. 13—16%
Elektrolysierter Chlormagnesiumlösung mit 0%.

Leider musste man aber bei einer genauen Verfolgung der Angelegenheit auf eine Wiedergewinnung der Chloride verzichten, indem nach der Bleiche in der Ablauge noch grosse Mengen gelöster, aber noch nicht weitgehend oxydierter organischer Stoffe enthalten sind, welche, wenn man die Lösung nochmals elektrolysiert, sämtliches im Apparate gebildete aktive Chlor zunächst aufbrauchen und daher sehr niedrige elektrolytische Nutzeffekte bedingen. — Man musste sich daher mit dem Gedanken vertraut machen, in der Konzentration der Lösung möglichst herabzugehen und dafür den Elektrolyten nur einmal zu verwenden. Damit war aber schon die Verwendung eines anderen Chlorides als des Chlornatriums so gut wie ausgeschlossen.

Ein anderer Faktor, welcher die Rentabilität einer elektrischen Bleiche natürlich beeinflusst, ist der Chlorkalkpreis. Derselbe geht, seit Chlorkalk auch auf elektrochemischem Wege erzeugt wird, stark zurück. — Es sind also elektrische Bleichen nur dort rentabel einführbar, wo Kraft und Salz billig sind. — Wenigstens gilt dies für die Papier- und Cellulosefabriken, welche grosse Mengen Chlorkalk durch elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit ersetzen wollen. Für Anlagen der Textilindustrie fällt dieser Umstand weniger ins Gewicht, da die Vorteile des elektrolytischen Verfahrens bei der Bleiche von Textilwaren ganz besonders hervortreten, die verbrauchten Chlormengen überhaupt klein sind und daher der Betrieb des neuen Verfahrens gleich viel, eventuell etwas mehr kosten darf, als der Bezug von Chlorkalk.

Die Annahme, dass bei dem elektrolytischen Verfahren eine Ersparnis an Chlor eintrete, hat sich bestätigt. — Cross & Bevan beziffern das Bleichvermögen elektrolytischer Lösung nach Hermite gegenüber Chlorkalk mit 5 : 3, ich kann dasselbe nach meinen Erfahrungen für elektrolytisch erzeugte Lösungen von Natriumhypochlorid mit mindestens 5 : 4 bezeichnen.

Die Haltbarkeit der elektrolytischen Hypochloridlösung beim Stehen im Licht und im Dunkeln ist eine mindestens gleich gute wie bei Chlorkalklösung. Ich liess seinerzeit vergleichende Versuche hierüber durchführen, welche in der »Leipziger Monats-

schrift für Textilindustrie« veröffentlicht wurden.

Tage	Im Lichte		Im Dunkeln	
	Chlorkalklösung	elektr. Bleichflüssigkeit	Chlorkalklösung	elektr. Bleichflüssigkeit
0	0.536	0.536	0.536	0.536
1	0.438	0.455	0.536	0.532
2	0.351	0.409	0.535	0.520
3	0.264	0.364	0.531	0.508
4	0.216	0.322	0.530	0.483
5	0.186	0.302	0.501	0.479
6	0.158	0.293	0.499	0.475
10	0.063	0.211	0.495	0.442
15	0.037	0.160	0.382	0.418
20	0.012	0.142	0.219	0.398
25	0.011	0.138	0.166	0.386

Daraus folgt, dass elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit im Lichte widerstandsfähiger ist als Chlorkalklösung. — Im Dunkeln verhalten sich beide Lösungen anfangs ziemlich gleich, und erst bei längerem Stehen tritt die grössere Haltbarkeit der elektrolytisch erzeugten Lösung zu Tage.

Bei der Elektrolyse von Chloriden ohne Diaphragma, bei welchen die Bildung unterchlorigsaurer Salze erfolgt, treten auch Nebenprozesse auf, welche hauptsächlich in der Oxydation von Hypochlorid zu Chlorat an der Anode und in der Reduktion zu Chlorid an der Kathode bestehen. — Damit ein Verfahren gut arbeitet, müssen diese Nebenreaktionen möglichst in den Hintergrund gedrängt werden. Es ist hierfür einerseits die Wahl des Apparates, andererseits die Wahl der Arbeitsbedingungen massgebend. Da letztere wieder von den relativen Preisen für Kraft und Salz abhängen, so kann man eigentlich sagen, dass für jeden speziellen Fall erst die Rechnung ergeben kann, welche Bedingungen die günstigsten in Bezug auf die Betriebskosten sind. Um diese zu erörtern, will ich nachstehend die Abhängigkeit von den einzelnen Faktoren kurz zusammenfassen.

1. Eine erhöhte Konzentration der Salzlösung vermindert infolge der besseren Leitungsfähigkeit das Anlagekapital, erhöht den aus der angewandten Stromstärke sich ergebenden elektrolytischen Nutzeffekt und erniedrigt den Kraftverbrauch. Dafür wird der Salzverbrauch höher.

2. Eine Erhöhung der Zersetzungsspannung und mithin auch der Stromdichte vermindert ebenfalls das Anlagekapital, erhöht den elektrolytischen Nutzeffekt, erhöht den Kraftverbrauch und vermindert den Salzverbrauch.

3. Schnellere Zirkulation der Lösung in den Apparaten vermindert den Kraftverbrauch für die Elektrolyse und, infolge besseren Nutzeffektes, auch den Salzverbrauch, dafür wird für leistungsfähigere Pumpen das Anlagekapital etwas höher und wird etwas Kraft für öfteres Zurückpumpen der Lösung verbraucht.

4. Höhere Temperatur vermindert das Anlagekapital, vermindert aber auch durch leichtere Chloratbildung den elektrolytischen Nutzeffekt.

Alle diese Punkte müssen unter Hinzuziehung der Preise für Kraft und Salz berücksichtigt werden, um in einem speziellen Falle die günstigsten Bedingungen zu ermitteln.

Da, wie bereits erwähnt, die technischen Vorteile der elektrischen Bleiche sehr bald anerkannt worden und die Einführung derselben eigentlich nur Sache der Rechnung war, musste in erster Linie darauf hingearbeitet werden, durch einfache und dauerhafte Apparate Anlagekapital und Amortisation möglichst herabzudrücken.

Eine kurze Schilderung der historischen Entwicklung des Gegenstandes mag die Wege zeigen, auf welchen die verschiedenen Bearbeiter des Gegenstandes ihr Ziel zu erreichen suchten.

Im Jahre 1883 wurden Versuche an der Universität Glasgow durchgeführt, bei welchen rohe Leinwand durch Kochsalzlösung gezogen wurde, worauf man durch den nassen Stoff Strom schickte und auf diese Weise im Stoffe selbst die Erzeugung von unterchlorigsaurem Natron bewirken wollte. Man sprach schon von Einführung des Verfahrens in mehreren englischen Fabriken, doch wurde später nichts mehr von der Sache gehört. — Das gleiche Schicksal hatten Tichomiroff & Lidoff, welche 1882 in Moskau und 1883 auf der internationalen elektrischen Ausstellung in Wien einen elektrolytischen Versuchsapparat sowie Bleichproben ausstellten. Sie schlugen Kohlenanoden und ein Alkalichlorid als Elektrolyten vor. Die Jury erklärte damals, wegen Nichtdurchführbarkeit praktischer Versuche kein Urteil abgeben zu können.

Erst Hermite verstand es, Mitte der Achtziger-Jahre für sein elektrolytisches Verfahren Interesse zu erwecken. Er ging zu-

erst von der Anwendung einer Chlormagnesiumlösung aus, welche mittelst Platinanoden und rotierenden Zinkkathoden zersetzt wurde. Nach Hermite sollte hierbei Magnesium an den Kathoden ausfallen und durch Schaber mechanisch entfernt werden, während in der Lösung eine leicht zersetzbare Chlorsauerstoffverbindung enthalten sein und nach dem Bleichen als Chlorwasserstoffsäure unter Verwendung des erhaltenen Magnesiumoxyds das Chlormagnesium regenerieren sollte. Ueber die Zusammensetzung dieser Chlorsauerstoffverbindung hat man später nichts Genaueres gehört. Es wird wohl eine Lösung von Magnesiumhypochlorid gewesen sein, welche infolge teilweiser Fällung von Magnesia an der Kathode freies Chlor enthielt.

Hermite in Verbindung mit Patterson & Cooper, sowie die später entstandene »Société française d'exploitation des procédées Hermite« arbeiteten mit grosser Rührigkeit an der Verbreitung und Verbesserung ihres Verfahrens und brachten es, nachdem vergleichende Versuche in Belfast die bereits früher erwähnten, allen elektrolytisch erzeugten Bleichflussigkeiten eigentümlichen Vorteile ergeben hatten, auch mehrfach zur Einrichtung. Zunächst richteten Evans & Owen bei Cardiff eine Anlage ein, dann folgten Darblay père & fils, Essonne bei Paris, Ch. de Montgolfier in Haye-Descartes, Warren & Co., Boston und Russel in Boston.

Die ausschliessliche Verwendung der 5% Chlormagnesiumlösung gab Hermite später auf, wahrscheinlich in der Einsicht, dass die Wiederverwendung des Elektrolyten nicht durchführbar sei, und ging zu einer 5% Chlornatriumlösung, welcher er 0,5% Chlormagnesium zusetzte, über. — Der elektrolytische Nutzeffekt des Verfahrens kann kein sehr guter gewesen sein, da 0,3% als Maximum des erzielbaren Chlorgehaltes bezeichnet wurde.

Die Versuche mit diesem Verfahren zogen sich bis ins Jahr 1890, wo die ersten Nachrichten über Misserfolge und Demontage Hermite'scher Anlagen in die Oeffentlichkeit drangen. Nur in Schweden und Norwegen sollen sich, wohl infolge äusserst billiger Kraftverhältnisse, Hermite'sche Anlagen gehalten haben. Wenigstens war im Jahre 1894 eine Anlage bei der Stjerns-Aktiengesellschaft in Stjernsfors bei Udeholm noch in Betrieb. Heute hört man nicht mehr viel über das Verfahren.

Als die ersten Nachrichten über Misserfolge mit dem Hermite'schen Verfahren auftauchten, trat Stapanoff im Jahre 1890 mit einer geänderten Apparatenanordnung auf; derselbe verwendete Chlornatriumlösung mit einem geringen Zusatz von Aetzkalk. Das entstehende Calciumhypochlorid soll gegen Chloratbildung widerstandsfähiger sein und die Erzeugung konzentrierterer Laugen mit 1.4—1.6% aktivem Chlor ermöglichen. — Mit welchem Sinken des elektrolytischen Nutzeffektes dieser relativ hohe Chlorgehalt erkauft werden musste, wurde nicht bekannt. Die Anoden waren aus Platin, die Kathoden aus Blei. Das Verfahren scheint in mehreren russischen Textilfabriken Eingang gefunden zu haben.

Gleichzeitig mit Stepanoff trat Andreoli mit einem neuen Verfahren auf, nach welchem Salzlösung von 5—8° B. mit Kohlenstabanoden und Kathoden aus Eisendrahtgitter zersetzt werden sollten. Das Verfahren soll von der London Electrical Bleaching Co. angewendet worden sein. Wer jedoch die Einwirkung von Hypochloriden auf als Anode geschaltete Kohlen kennen gelernt hat, wird jedenfalls meine Ansicht teilen, dass ein solches Verfahren nicht lange in Betrieb gewesen sein dürfte. Später brachte Andreoli noch den Vorschlag, die Kathoden mit Mangansuperoxyd zur Vermeidung der Polarisation zu umgeben. Jedenfalls wollte er dem gewiss grossen Verbrauch an Anodenkohle durch Verminderung des Kraftaufwandes einigermassen die Wage halten.

Kellner, welcher sich ebenfalls um das Jahr 1890 mit der elektrolytischen Bleiche zu beschäftigen begann, steuerte zunächst nicht auf die Erzeugung von Hypochloriden los, sondern ergriff den bei den eingangs erwähnten Versuchen in Glasgow zugrunde gelegten Gedanken und wollte in Chlornatriumlösung getränkte Gewebe oder Pappe zwischen einer positiven Kohlen- oder platinierten Walze und einer negativen Eisenwalze, welche mit den entsprechenden Polen der Kraftquelle verbunden waren, behandeln.

Für Cellulose schlug Kellner später einen anderen Weg ein, indem er in einem, in Form einer Filtrierpresse gebauten Elektrolysierapparat eine Kochsalzlösung in der Weise zerlegte, dass er mittelst Kohlenanoden und Eisenkathoden unter Zuhilfenahme dünner Thondiaphragmen, eine schwach chlorhaltige Anodenlösung erhielt, hiermit die Farbstoffe oxydierte und die oxydierten Farbstoffe mit der schwach alkalischen Kathodenlauge weglöste. Hierauf wurden die beiden Laugen vereinigt, und

fielen die Farbstoffe und sonstigen organischen Substanzen unter Regenerierung der Chlornatriumlösung aus. Dieser Kreislauf wurde mehrfach wiederholt, bis der gewünschte Bleichgrad erreicht war. Das Verfahren wurde in grösserem Massstabe in der Leykam-Josefsthaler Papierfabrik in Gratwein bei Graz erprobt und ergab qualitativ sehr gute Resultate, jedoch war die Bleichdauer zu lang und das erforderliche Anlagekapital zu gross.

Hierauf ging Kellner ebenfalls zur Erzeugung von Hypochloriten über. Ausserdem verliess er das bei samtlichen vorstehend erwähnten Verfahren eingehaltene Prinzip der Parallelschaltung der Elektroden und wandte doppelpolige Elektroden an. Durch mehr oder minder weitgehende Abdichtung der Elektroden gegen die Apparatenwände erhält man getrennte Kammern, und wenn man blos die äussersten Elektroden mit den Polen der Stromquelle verbindet, so werden sämtliche der Kathode zugewandten Flächen der Mittelplatten positiv, die anderen negativ. Dadurch sind die vielen Kontaktschwierigkeiten vermieden und tritt eine möglichst weitgehende Ausnützung des Elektrodenmaterials ein.

Zunächst verwendete Kellner in seinem sogenannten »Elektrolyseur für Kleinbetrieb« Kohlenplatten, welche wechselständig angeordnet waren und eine Zirkulation des Elektrolyten ermöglichten. Nun ist aber bei der Verwendung von Kohlenanoden zu dem vorliegenden Zwecke durch starke mechanische Abnützung ein oftes Auswechseln der Elektroden, sowie eine Filtration der Bleichflüssigkeit, dann durch chemische Einwirkung des Hypochlorits auf die Kohlen ein starkes Fallen des Nutzeffektes die Folge, und ging daher auch Kellner zur Verwendung des Platins über.

Dasselbe wurde zunächst in Form platinplattierter Platten, welche durch isolierende Stäbe aus Holz, Hartgummi etc. von einander gehalten wurden, angewendet. — Die nicht platinierten, als Kathode geschalteten Seiten wurden amalgamiert und mehrere solcher Platten zu einem System vereinigt, welches als sog. Bleichblock direkt in die zu zersetzende Flüssigkeit eingesetzt wurde. Der zu bleichende Stoff sollte direkt das Diaphragma bilden und entweder der Cellulosebrei im Holländer selbst zwischen den Plattensystemen durchgeführt oder das Gewebe vermittelst Walzen zwischen den Platten hindurchgezogen werden.

Nun ist aber Platinfolie nur bei relativ bedeutender Stärke erst porenfrei und sind daher diese Apparate ziemlich teuer. Andererseits enthält jedes Salz, selbst wenn es vorher gereinigt wird, Kalkverbindungen, welche mit der Zeit die Kathode mit einer Schicht von Aetzkalk bedecken. Um diese ohne Betriebsstörung entfernen zu können, ist ein Polwechsel erforderlich und dadurch das Erfordernis gegeben, beide Pole aus Platin herzustellen. Dieses Prinzip hat auch Kellner acceptiert und ist bei der weiteren, in Verbindung mit der Firma Siemens & Halske erfolgten Verbesserung seiner Apparate auf Elektrolyseure übergegangen, welche blos aus Steinzeug, Glas und Platin bestehen und als Elektrodenmetall Platindraht in verschiedenster Weise angewendet enthalten. Bei dieser Anordnung lassen sich mit gutem elektrolytischem Nutzeffekte aus 10%igen Salzlösungen Hypochloritlösungen mit 1% aktivem Chlor darstellen. Diese Form der Apparate ist schon seit mehreren Jahren mit Erfolg im Gebrauch, und arbeiten zahlreiche Fabriken der Papier- und Textilbranche in Deutschland, Oesterreich-Ungarn, der Schweiz, Holland und Russland nach diesen Verfahren.

Ebenfalls anfangs der Neunziger-Jahre trat auch die Firma F. Gebauer in Charlottenburg mit einem, gemeinschaftlich mit Knofler ausgearbeiteten Apparat auf den Markt. Derselbe enthielt Platinfolie als Elektroden, welche in Rahmen aus Hartgummi eingespannt und doppelpolig geschaltet waren. Die Rahmen wurden in Form einer Filterpresse in der, der verfügbaren Spannung entsprechenden Anzahl zusammengebaut. Die geringe Widerstandsfähigkeit des Hartgummis gegen Hypochloridlösungen, sowie der dünnen Folie gegen mechanische Beschädigungen liess den Apparat, welcher in Deutschland mehrfach eingeführt wurde, zu keiner weiteren Verbreitung kommen. Die Firma F. Gebauer gab auch in der Folge die Fabrikation dieser Apparate auf und vereinigte sich mit der Firma Siemens & Halske zum Zwecke des Vertriebes der Kellner'schen Apparate.

In letzterer Zeit sind mehrfach neue Verfahren aufgetaucht, welche sich an die von anderen Seiten gemachten Erfahrungen mit geringen Abweichungen anlehnen.

Vogelsang verwendet doppelpolig geschaltete, platinierte Platten und giebt dem Elektrolyten dadurch, dass die Platten abwechselnd nicht bis an den Boden des Gefässes reichen, einen schlangenförmigen Lauf. Vogelsang'sche Anlagen sind in Deutschland mehrfach in Betrieb.

Blackmann schlägt, ohne auf die Apparatenkonstruktion näher einzugehen, vor, den Elektrolyten während der Elektrolyse stark zu kühlen und bei der Bleiche auf 70° zu erwärmen. Nach der Bleiche soll der neuerdings gekühlte Elektrolyt wieder verwendet werden. Die starke Abkühlung bei der Elektrolyse schraubt das Anlagekapital jedenfalls so in die Höhe, dass die Verringerung der Chloratbildung da kaum ins Gewicht fallen kann. Abgesehen davon, habe ich bereits früher meine Bedenken gegen die Wiederverwendung von gebrauchten Elektrolyten mitgeteilt.

Weiss will die Oxydation des Hypochlorids dadurch vermeiden, dass er blos 2 Elektroden aus Platinnetzen pro Apparat anwendet, die Oberfläche derselben durch Platinabfälle vergrössert und die Kathode oben anordnet. Die Rückkehr zur Parallelschaltung ist kein besonderer Fortschritt, abgesehen davon, dass der Raum der Apparate äusserst schlecht ausgenützt ist.

Die Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co. bringt in neuester Zeit einen, ebenfalls auf Parallelschaltung basierenden Apparat in Vorschlag.

Die Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl in Aue macht in letzterer Zeit für einen, angeblich privilegierten Apparat Patent Haas & Dr. Oettel Propaganda.

Aus dem Gesagten kann geschlossen werden, dass die Frage der technischen Erzeugung von Bleichflüssigkeit gelöst ist. Von den erwähnten verschiedenen Verfahren sind diejenigen von Kellner und Vogelsang am meisten verbreitet. In welchem Umfange diese Verbreitung zunehmen wird, hängt blos von den lokalen Verhältnissen der einzelnen Fabriken, der weiteren Entwicklung der elektrolytischen Chlorkalkindustrie und der dadurch geänderten Marktlage für Chlorkalk ab.

Nebenstehend stelle ich die wichtigsten einschlägigen Verfahren und Patente tabellarisch zusammen.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1899.

Von *Dr. M. Krüger*.

(Schluss.)

Pyroelektrochemie.

Bei den vielen in diesem Jahre bekannt gewordenen Konstruktionen elektrischer Oefen macht sich meist das Bestreben geltend, den Schmelzprozess zu einem kontinuierlichen zu gestalten, oder die bei der Reduktion der Oxyde auftretenden Gase (Kohlenoxyd) nutzbar, meist zur Vorwärmung des Materials, zu verwerten und damit die Wärmeökonomie des Schmelzverfahrens zu erhöhen. So stellt der Carbidofen von Wood (U. S. A. P. 609 864) eine Verbindung von Siemens Regenerativofen mit einem elektrischen Ofen vor, dergestalt, dass das bei der Reaktion gebildete Kohlenoxyd nach Zumischen von Luft verbrannt und zum Erhitzen von Wärmespeichern verwendet wird. Das Carbidgemisch wird in Form von Patronen aus Calciumoxyd, Kohle und einem Bindemittel (Pech, Theer, Asphalt) in den Schmelzraum eingeführt, der durch die Heizgase auf hoher Temperatur gehalten ist. — Beim elektrischen Ofen von Bresson & Pacotte (Engl. Pat. 2790 v. 1897), welcher ein Siemens-Lichtbogenofen ist, lässt sich durch Umkippen eine Entleerung desselben erzielen, wodurch die in den Wänden aufgespeicherte Wärme fast ganz für den folgenden Schmelzprozess erhalten bleibt. — Der elektrische Ofen von Palmer und Williams (Engl. Pat. 16 029 v. 1898) arbeitet mit Widerstandserhitzung und lässt das Beschickungsmaterial dadurch vorwärmen, dass dasselbe sich über dem Schmelzofen in einem eisernen Kasten befindet, um welchen die bei der Reduktion entstehenden brennenden Gase spielen. — Beim Sebillot'schen Ofen (D. R. P. 104 108)[78] befindet sich die Kalk-Kohle-Mischung in einem inneren Schacht und wird durch die verbrennenden Gase von aussen erwärmt. — Eine kontinuierliche Arbeitsweise wird

[78]) Diese Zeitschr. VI. 195.

Name	Elektrolyt	Elektroden +	Elektroden −	Schaltung	Eventuell. Diaphragma	Patent No. Oest.-Ung.	Deutschland	England	Ver. Staaten von N.-A.	Frankreich	Belgien	Schweiz	Norw.	Schwed.
E. Hermite	$MgCl_2$ später $NaCl + MgCl_2$	Pt	Zn	einpolig vertikal	keines	34 2065 36 1 39 2183 39/3329	35549 42217 42455 49851 70275	3957 86 6162/92 10517 93 6497 94 10929/95 10930/95	501783 553464 553465	164230 181832	91974 99914 107148 108529		3595	
Stepanoff	$NaCl + Ca(OH)_2$	Pt	Pb	einpolig vertikal	keines	41 2245	61708			205272	89690		1821	
Andreoli	NaCl	C	Fe ev. + MnO_2	einpolig vertikal	keines	39/3015	51534				91864		2212	
Kellner	NaCl	C Walzen	Fe Walzen	einpolig horizontal	das Bleichgut	40 3676	57619							3112
		C	Fe	einpolig vertikal	Thonplatten	40/3604 41/2075	59218	5285/90		204827				
		C	C	doppelpolig vertikal	keines	42 2887 43/3340	76115	13732 93		231553		6973 7427	3434	5487
		Pt	Cu amalgam	doppelpolig vertikal	das Bleichgut	44 2170	77128	19542 93						
		Pt Draht	Pt Draht	doppelpolig vertikal	keines	44 2289		9285 94		238423	111559			
Knöfler & Gebauer	NaCl	Pt Folie	Pt Folie	doppelpolig vertikal	keines	43/1512 43/3314	80617	20214 92 5778/93	522839	228853	104085		3149	5291
Vogelsang	NaCl	Pt	Metall	doppelpolig vertikal	keines	43/4681								
Weiss	NaCl	Pt Netz	Pt Netz	einpolig horizontal	keines		87077							

im Ofen von Roberts (D. R. P. 100476)[79]) dadurch erreicht, dass die Sohle des Ofens aus einem endlosen Transportband besteht, welches mit der Kohle-Kalk-Mischung beschickt unter 2 seitlich angeordneten Elektroden fortbewegt wird. — Das Verfahren von Wehner und Kandler (D. R. P. 103058)[80]) benutzt einen Ofen mit horizontal angeordnetem, drehbaren Schmelzherd, auf welchen die Materialien in getrennten Schichten aufgebracht und durch den Lichtbogen eingeschmolzen werden. — Beim elektrischen Ofen von Wilson, Munna, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel (D. R. P. 103587)[81]) wird das Kohlen-Kalk-Gemisch in Form gepresster Stäbe angewendet, welch letztere, durch zueinander geneigte zylindrische Rohre in den Schmelzraum eingeführt, sich gegenseitig stützen und an ihrem Scheitelpunkt durch den Lichtbogen abgeschmolzen werden, so dass ein gleichmässiges Nachgleiten stattfinden kann und der Prozess dadurch kontinuierlich wird.

Das Prinzip der Widerstandserhitzung ist bei einer Anzahl neuer Ofenkonstruktionen zur Anwendung gebracht. So z. B. in Maxims elektrischem Ofen (D. R. P. 100477)[82]), wobei Mehrphasenströme benutzt werden. Zu diesem Zweck ist eine Kohlenelektrode, welche als gemeinsame Anschlussleitung für die Mehrphasenströme dient, mit einer der Phasenzahl gleichen Anzahl von Kohlenelektroden durch dünne Glühwiderstände in Verbindung. Ein neuer Ofen von Maxim (Engl. Pat. 4075 v. 1898) ist in ähnlicher Weise aufgebaut, nur dient hier als Erhitzungswiderstand im Anfang der Schmelzung ein die Elektroden verbindender Kern aus Kohlekörnern. In dem Masse, wie nun Calciumcarbid entsteht, werden die Elektroden mehr und mehr zurückgezogen, so dass ein Kuchen von Calciumcarbid in Mitte der unveränderten Beschickung entsteht. — Ein Ofen mit Widerstandserhitzung ist auch der von Crees und Durban (Engl. Pat. 26880 v. 1897). — In dem Ofen der Société des Carbures Métalliques (D. R. P. 101832) dient das geschmolzene Carbid als Erhitzungswiderstand, nachdem solches durch den anfänglichen Widerstand aus Kohle in der Carbidmischung entstanden ist.

Bezüglich mechanischer Anordnung ist der Ofen von Mayer (D. R. P. 101131)[83]) zu erwähnen, bei welchem die Grundplatte vom Ofeninnern und von der Stromzuführung durch einen einzigen Hebeldruck gelöst werden kann. Die Grundplatte stellt sich dann auf Vorsprünge im unteren Teil des Ofens auf. — Pattens elektrischer Ofen (D. R. P. 101690)[84]) enthält die Elektroden in Form von konzentrisch angeordneten Röhren; der sich zwischen denselben bildende Lichtbogen wird durch ein Drehfeld im Kreise herumgeführt.

Dass Holzkohle an Stelle von Koks ein geeignetes Material für die Carbiddarstellung ist, zeigt Hanekop[85]) durch die Analyse des daraus erhaltenen Acetylens, welches bedeutend weniger Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff enthält als Acetylen, welches aus mit Koks dargestelltem Carbid gewonnen wird. — Nach Sebalt ist ein Zusatz von Zinn und Blei zum Kohle-Kalk-Gemisch von beschleunigender Wirkung bei der Gewinnung von Calciumcarbid und zwar dadurch, dass die Leitfähigkeit vergrössert wird, eine gleichmässige Verteilung der Hitze eintritt und eine leichter flüssige Schmelze entsteht (D. R. P. 103367)[86]). — Das Verhalten des Lichtbogens in Calciumoxyd-Kohlemischungen besprechen Gin und Leleux[87]). — Ueber die Herstellungskosten von 1000 kg Calciumcarbid bei verschiedenen Betriebskräften sprach Liebetanz auf dem 2. Acetylenkongress in Budapest.

Neben der Calciumcarbidfabrikation beansprucht auch die Darstellung einer Reihe verschiedener pyrochemischer Produkte unser Interesse. Bradley und Jacobs (Engl. Pat. 10290 v. 1898) stellen Phosphor gleichzeitig mit Calciumcarbid her, indem sie den Tricalciumphosphat enthaltenden Materialien Kohle in solchen Mengen beimischen, dass das Calcium vollständig in Calciumcarbid übergehen kann, wobei auch die Gesamtmenge des Phosphors gewonnen wird. — Phosphorcalcium erhielt Moissan[88]) in krystallisiertem Zustande durch Reduktion von Tricalciumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen. Die Erhitzung darf hierbei nicht zu lange dauern, weil sonst Phosphor abdestilliert und Calciumcarbid entsteht. Auch A. Renault[89]) hat Phosphorcalcium erhalten, indem er ein Gemisch von Petroleumkoks und Calciumphosphat in einem Kohletiegel dem elektrischen Lichtbogen aussetzte. —

[79]) Diese Zeitschr. VI. 39.
[80]) Diese Zeitschr. VI. 127.
[81]) Diese Zeitschr. VI. 173.
[82]) Diese Zeitschr. VI. 39.
[83]) Diese Zeitschr. VI. 81.
[84]) Diese Zeitschr. VI. 106.
[85]) Zts. f. angew. Chem. 1899. 592.
[86]) Diese Zeitschr. VI. 127.
[87]) Diese Zeitschr. VI. 36.
[88]) Compt. rend. 128, 787.
[89]) Compt. rend. 128, 883.

Phosphormetalle bilden sich nach Meyer (D. R. P. 105 834) durch Elektrolyse im Schmelzofen unter Verwendung von Elektroden aus Carborundum, Carbid, Magneteisen oder Ferrosilicium geschmolzener Phosphate. — Bei der Erhitzung von Petroleumkoks mit Kupferphosphat im elektrischen Lichtbogen hat Maronneau[90]) ein Gemisch von Kupfer und Kupferphosphid gewonnen, aus dem man nach anodischer Auflösung des Kupfers eine Verbindung Cu_2P isolieren kann. Calciumarsenid erhielt Lebeau[91]) im elektrischen Ofen aus Calciumarseniat mit Kohle. — de Chalmot[92]) gelang die Herstellung von Eisensiliciden mit hohem Siliciumgehalt (46—50 % Si) im elektrischen Ofen. — Durch Erhitzen von Kupfersilicium mit Eisenspänen im Lichtbogen erhielt Lebeau[93]) ebenfalls Eisensilicium. — Vigouroux[94]) hat beim Zusammenschmelzen von Wolframoxyd mit Silicium Wolframsilicid Wo_2Si_6 dargestellt. Ein Eisenwolframdoppelcarbid gewann Williams durch Schmelzen von Wolframsäure, Eisenpulver und Petrolkoks im elektrischen Ofen[95]). — Endlich hat Mourlot[96]) die wasserfreien Sulfide des Strontiums, Calciums, Magnesiums dadurch in krystallisiertem Zustande erhalten, dass er die amorphen Sulfide oder ein Gemisch von Sulfat und Kohle im elektrischen Ofen zusammenschmilzt, worauf sie beim Abkühlen krystallinisch erstarren.

Alkali-Industrie.

Von neuen Verfahren ist eigentlich nicht zu berichten. Einige interessante Neuerungen an seinem Alkali-Gewinnungsverfahren hat Hargreaves in den Engl. Pat. 17 161, 21 178 und 25 519 von 1897 niedergelegt. Das D. R. P. 104 910 von Moog betrifft ein Verfahren zur Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen aus den Schlempe-Kohlen der Zucker- und Spiritusfabriken, welches darin besteht, dass die zu reinigenden Laugen in die Kathodenabteilung einer Zersetzungszelle gebracht werden, wo sich Kaliumhydroxyd bildet, das durch Einleiten von Kohlensäure in Pottasche verwandelt wird. — Da bei der nach Hurter zur Darstellung von Kaliumchlorat gewählten Anordnung bei eintretenden Störungen der ganze übereinander aufgebaute Apparat auseinander genommen werden muss, benützen Brock und United Alkali Company (Engl. Pat. 9002 von 1898) eine terrassenförmige Anordnung und erreichen gleichzeitig durch eine entsprechende Platinanode, dass die Flüssigkeit gezwungen wird, an der einen Seite des Bleches nach unten, an der andern nach oben zu fliessen. — Die Diffusion der Produkte an Anode und Kathode zu verhindern, benützt Solvay (D. R. P. 100 560) bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen die Aufrechterhaltung einer konzentrierten Schicht über der Quecksilberkathode und einer verdünnten an der Anode. Auch nach dem Engl. Pat. 16 129 von 1898 des österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produkte wird bei der Elektrolyse von Chloralkalien die Trennung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch die verschiedenen spezifischen Gewichte erreicht. — Nach den Angaben von L'Eclair. élect. 1898, 22[97]) dürfte der Elektrolyseur Brochoki zur Darstellung von Hypochloriten wenig Vorteile gegenüber den andern bekannten Konstruktionen besitzen. — Die Chemische Fabrik Elektron benützt zur Abscheidung des Quecksilbers aus Alkaliamalgam folgendes Verfahren (D. R. P. 99958). Das Amalgam wird durch einen vermittelst Düsen erzeugten Dampf- oder Luftstrom ausserordentlich fein zerstäubt, so dass es rasch zur Reaktion gebracht wird und Alkalihydroxyd oder Oxyd liefert, während das Quecksilber wieder in die Elektrolysengefässe gelangt. — Ueber die elektrische Bleiche mit Apparaten von Kellner-Gebauer macht V. Engelhardt[98]) interessante Mitteilungen, und J. B. Kershaw berichtet über die Werke für elektrolytische Alkaliherstellung in Clavaux.[99])

Sonstige anorganische Chemie.

Der Ozonapparat von H. Abraham und L. Marmier[100]) (D. R. P. 102 629) zeichnet sich dadurch von andern Ozonisatoren aus, dass durch Parallelschalten einer Funkenstrecke immer die für die Ozonbildung günstigste Spannung konstant erhalten und damit auch das Durchschlagen des Dielektrikums verhindert wird. — Ozon ist bekanntlich bakterienfeindlich. Andreoli[101]) hat unter Aufwendung von 220—280 Watt per cbm stark bakterienhaltige Wasser mit Ozon meist vollständig sterilisieren können. — Bei

[90]) Compt. rend. 128, 936.
[91]) Compt. rend. 128, 95.
[92]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 21, 59.
[93]) Compt. rend. 128, 933.
[94]) Compt. rend. 127, 393.
[95]) Compt. rend. 127, 140.
[96]) Compt. rend. 127, 180 u. 408.
[97]) Diese Zeitschr. V. 213.
[98]) Diese Zeitschr. VI. 28.
[99]) Diese Zeitschr. VI. 115.
[100]) Diese Zeitschr. VI. 108.
[101]) Diese Zeitschr. VI. 122 Electr. Rev. 1899, 1119, 740.

der Einwirkung der Funkenentladungen auf Gemische von Sauerstoff und Stickstoff hat Berthelot[102]) gefunden, dass bei bestimmter Funkenlänge sich nur Sticktrioxyd bildet, sobald demselben Gelegenheit gegeben ist, sich in Kalilauge zu lösen. Die Bildung von Sticktetroxyd scheint erst aus dem Sticktrioxyd bei weiterer Oxydation zu erfolgen. — Die Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen hat sich Kossuth[103]) (D. R. P. 103644) patentieren lsssen. Dazu benutzt er diaphragmenfreie Zellen, weil ein Magnesiumgehalt der Laugen die Bildung von bromsauren Salzen verhindert. — Zur elektrolytischen Fluordarstellung verwendet Moissan[104]) nunmehr eine aus Kupfer hergestellte U-Röhre, nachdem er gefunden hat, dass auch das Platin stark vom Fluor angegriffen und dadurch der Versuch zu kostspielig wird. Als Elektroden können natürlich nur Platinbleche etc. benützt werden. — Die Fabrik elektrometallurgischer Produkte in Frankfurt-Bockenheim erzeugt auf elektrischem Wege Silicium in derben Stücken, nähere Angaben liegen aber darüber nicht vor.

Ueber die Elektrolyse von Salzsäure handelt eine sehr umfangreiche Arbeit von Haber und Grinberg[105]). Die Bildung von unterchloriger Säure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure an der Anode wird durch eine Ionenreaktion erklärt, dergestalt, dass sich Cl mit einer entsprechenden Anzahl OH vereinigt. Weiterhin werden die Verhältnisse betrachtet und experimentell geprüft, die eintreten, wenn ein Teil des Wasserstoffs in der Salzsäure durch ein Metall ersetzt ist, die Temperatur des Elektrolyten erhöht wird und, an Stelle blanker, platinierte Platinelektroden zur Verwendung kommen. Schliesslich wurden noch Versuche angestellt uber die Angreifbarkeit von Platin- und Platin-Iridiumelektroden bei Chloridelektrolysen.

Jon Sarghel[106]) arbeitete über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien. — Die in fast theoretischer Ausbeute erfolgende Bildung von Alkalichloraten, -bromaten und -jodaten konnte E. Müller[107]) dadurch erreichen, dass er den Lösungen der Alkalihaloide eine sehr geringe Menge Kaliumchromat zusetzte und ohne Diaphragma arbeitete. — Foster und Smith[108]) beschreiben die Darstellung der Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium. — Die Erzeugung von Alkalibichromaten nach dem engl. Pat. 4624 von 1899 von Heibling geschieht dadurch, dass Lösungen von Alkalichloriden, -sulfaten und -hydroxyden mit Anoden aus Chrom oder 55 prozentigem Ferrochrom elektrolysiert werden, wobei eine Spannung von 1,5 Volt nötig ist. — Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[109]) haben sich ein Verfahren patentieren lassen (D. R. P. No. 103860) durch welches die Regenerierung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen in praktischer Weise durch Elektrolyse gelingt. Das Verfahren besteht im Gegensatz zu dem sehr verlustreichen Verfahren in alkalischer Lösung darin, dass eine schwefelsaure Lösung von Chromoxyd, wie sie bei Oxydationsprozessen abfällt, unter Verwendung von Bleielektroden in Diaphragmenzellen mit 300 Amp. pro qm elektrolysiert wird. Regelsberger weist in einer Zuschrift an die Zts. f. E.-Ch. VI. 308 darauf hin, dass die Bildung von Chromsäure nach diesem Patente nicht durch den elektrolytischen Sauerstoff, sondern durch die oxydierende Wirkung intermediär entstandenen Bleisuperoxyds erfolgt und halt diese elektrolytische Oxydationsweise besonders bei organischen Körpern für erfolgreich. — Die Darstellung von Permanganat und Manganat geschieht nach dem D. R. P. 101710 des Salzbergwerkes Neustassfurt in fast kontinuierlicher Weise und unter Gewinnung des Produktes in fester Form. Zu diesem Zwecke werden die Manganate in Kästen mit Siebböden eingefüllt, welche neben den Anoden sich befinden. Die durch die Oxydation gebildeten Permanganate scheiden sich, da ein grosser Alkaligehalt auch im Anodenraum aufrecht erhalten wird, fast vollständig am Boden des trichterförmigen Anodenraumes ab.

J. W. Richards und Ch. W. Roepper (D. R. P. 100876) stellen Schwefelmetalle dadurch her, dass sie das Metall als Anode in ein Bad von unterschwefligsaurem Natrium bringen. So wird z. B. Cadmiumsulfid erhalten. Nach dem D. R. P. 105007 lässt sich auch Wechselstrom hierzu verwenden; werden Cadmiumelektroden in unterschwefligsaurem Natrium benützt, so entsteht an beiden Elektroden Cadmiumsulfid. Auch andere Verbindungen können so hergestellt werden, wenn nur das durch Elektrolyse an der Elektrode gebildete Produkt gegenüber dem beim Stromwechsel dort auftretenden

102) Compt. rend. 129, 137.
103) Diese Zeitschr. VI. 127.
104) Compt. rend 128, 1543.
105) Zts. f. anorg. Chem. 16, 198, 329, 438.
106) Zts. f. E.-Ch. VI. 149, 174.
107) Zts. f. E.-Ch. V. 469.
108) Journ. of Amer. chem. Soc. 21, 934.
109) Diese Zeitschr. VI. 173.

Ion indifferent ist. — Bei der weiteren Durchprüfung des Patentes D. R. P. 91707 von Luckow zur direkten elektrolytischen Darstellung unlöslicher oder schwerlöslicher Salze hat es sich herausgestellt, dass es nicht praktisch ist, mit verdunnten Lösungen zu arbeiten, man benützt vielmehr das die Lösung der Anode bewerkstelligende Salz in einer seiner besten Leitfahigkeit entsprechenden Konzentration und nur das fallende Salz in einer solchen Konzentration, dass die pro Minute in Lösung gehenden Metalle vollständig als unlösliche Verbindungen ausgeschieden werden können. So verwendet man zur Darstellung von Bleiweiss z. B. bei einer Oberfläche der Bleianoden von 120qdm 18 Liter einer 7prozentigen Natriumchloratlösung, welche noch 0,011 % Natriumkarbonat enthält. Bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. ist dann die Spannung nur 1,25—1,3 Volt[110]). — Ueber einige Verfahren der elektrolytischen Bleiweissfabrikation wird in der Rev. intern. de l'Electr. 17, 279[111]) berichtet.

Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde liefert C. Deichler[112]). Wird eine alkalische (Kaliumhydroxyd 1,42 spez. Gew.) Suspension von Wismutoxyd und Chlorkalium bei höherer Stromdichte, 2—3 Amp., elektrolysiert, so scheidet sich an der Anode ein fester Beschlag von dunkelroter Farbe ab, welcher Kaliumbismutat $KaBiO_3$ vorstellt. Bei grossem Chlorkaliumgehalt entsteht ein brauner Niederschlag, welcher eine additionelle Verbindung von Chlor mit Bismutat ist. Hat die Kalilauge nur das spez. Gew. 1,37, so bildet sich wenig Bismutat, in der Lösung findet sich aber ein brauner Niederschlag von Bi_2O_4. Bei noch stärkerer Verdunnung der Kalilauge entsteht kein Schalenbeschlag mehr, dagegen geht das Wismutoxyd in braunes Bi_2O_4 über. Elektrolysiert man endlich eine alkalische Tartratlösung von Wismuthydroxyd bei der Stromdichte 1 Amp., so scheidet sich braunes, in dicker Schicht schwarzes Bi_2O_4 an der Schale ab. — Vanadium will Sherard Cowper Coles[113]) in Form festhaftenden, silberweissen Metalles erhalten haben, dadurch, dass er eine Schmelze von Vanadinsäureanhydrid mit Natron nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure bei einer Stromdichte von 2 Amp. pro qdm und einer Temperatur von 82° elektrolysiert. Ferner fällt er metallisches Palladium aus einer Palladiumammonchloridlösung bei 25° und einer Stromdichte von 0,12 Amp. pro qdm[114]).

Louis Dill [D. R. P. 99128][115]) stellt Phosphormetalle her, indem er in ein Bad, welches Phosphorsäure oder konzentrierte Lösungen saurer phosphorsaurer Salze enthält, die zu legierenden Metalle in Form von kleinen Kathoden neben einer grossen Kohlenelektrode einhängt. Beim Stromdurchgang soll sich Phosphor an der Kathode abscheiden und sich mit dem Material derselben legieren. — Metalllösungen, welche das Metall im colloidalen Zustand enthalten, gewinnt Bredig[116]) durch Ueberschlagenlassen des Lichtbogens zwischen Elektroden aus Gold, Silber oder Platin unter Wasser.

Analytische Chemie.

Auf analytischem Gebiete ist wenig Neues zu verzeichnen.

Als besonders geeignet zum Niederschlagen von Metallen behufs ihrer elektroanalytischen Bestimmung hat Cl. Winkler[117]) ein Platindrahtnetz gefunden. Der Metallniederschlag überzieht dabei die einzelnen Drähte in Form einer Röhre, haftet darum ausserordentlich fest und liefert auch bei hoher Stromdichte sichere Resultate. Die Fällungsdauer wird dabei ums vierfache abgekürzt. Mit einer solchen Elektrode lässt sich auch Kupfer aus schwefelsaurer Lösung gut zur Fällung bringen. — S. Avery und Benton Dales[118]) kommen nach zahlreichen Eisenanalysen aus der Ammoniumoxalatlösung zu dem Schlusse, dass die Eisenniederschläge Kohlenstoff in wechselnder Menge bis 0,59% des angewandten Eisens enthalten und dass die Fällung des Eisens eine unvollständige ist. Meist besteht hier Kompensation, so dass das Resultat richtig erscheint. Weiterhin weisen sie nach, dass aus Ammoniummetaphosphatlösungen niedergeschlagenes Eisen ziemliche Mengen Phosphor enthält. Gegen die erstere Angabe wenden sich Hans Verwer und Friedrich Groll[119]); sie suchen durch acht Analysen nachzuweisen, dass das Eisen vollstandig ausgefällt werden kann, und konstatieren auch an solchem Eisen das absolute Fehlen von Kohlenstoff beimengen durch Verbrennung und Behandlung mit Kupferammoniumchloridlösung. In einer Erwiderung hierauf be-

110) Zts. f. E.-Ch. V. 408.
111) Diese Zeitschr. VI. 124
112) Zts. f. E.-Ch. V. 517.
113) Chem. News 79. 147.
114) Engin. and Min. Journ. 68, 5.
115) Diese Zeitschr. V. 253.
116) Diese Zeitschr. VI. 122.
117) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2192.
118) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 64
119) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 806.

mängeln S. Avery und Dales[120]) die Analysen der genannten Autoren, führen ferner an, dass die Reaktion des Eisens mit Rhodankalium bei Gegenwart von Oxalsäure nicht sicher gelingt und erklären den Kohlenstoffgehalt ihrer Eisenniederschläge durch die intermediäre Bildung von Glykolsäure, welche wie andere Oxysäuren leicht Kohlenstoff abscheiden soll.

Angaben über die Analyse der bei der Kupferraffinierung abfallenden Anodenschlämme sind in L'Electricien 16, 215 veröffentlicht. Darnach wird Gold durch Schmelzen mit Glätte und Salpeter, Silber und Kupfer auf nassem Wege elektrolytisch bestimmt. — Fernberger und E. F. Smith[121]) beschreiben Metallfällungen und Trennungen aus phosphathaltigen Lösungen, welche gute Resultate ergeben. Eine Trennung des Mangans und Chroms von Nickel lässt sich nicht erzielen, die Nickelniederschläge enthalten Phosphor. — Ueber die Bestimmung des Bleis in seinen wichtigsten Legierungen und in technischen Metallsorten giebt Hollard[122]) genaue Angaben, ebenso über die Analyse des Anodenschlammes der Kupferraffination[123]). — Eine Abänderung des Kjeldahlschen Verfahrens der Stickstoffbestimmung organischer Körper, wobei ein starker elektrischer Strom benutzt wird, haben Budde und Schon[124]) angegeben.

Organische Elektrochemie.

Die von Elbs ausgearbeitete Reduktionsmethode aromatischer Nitrokörper in alkoholischer mit Natriumacetat versetzter Lösung unter Anwendung einer Nickelkathode hat A. Rohde[125]) zur Reduktion des m Nitrotoluols benützt und dabei das entsprechende Azotoluol und Hydrazotoluol in sehr guter Ausbeute erhalten. Dieses Elbssche Verfahren ist der Anilinölfabrik A. Wülfing patentiert worden (D. R. P. 100233 und 100234)[126]). — Durch elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern bei Gegenwart von Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen erhielt Löb (D. R. P. 100610 und 99312)[127]) Kondensationsprodukte, so p. Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol und einen Körper

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH-CH_2-NH \diagdown \\ \diagdown CH_2-O-CH_2 \diagup \end{array} C_6H_4$$

Die Darstellung gemischter Azokörper ist Löb[128]) dadurch gelungen, dass er molekulare Gemische von Nitrokörpern der Reduktion in alkalischer Lösung unterwarf. So erhielt er aus Nitrobenzol und Nitrotoluol oToluolazobenzol, aus m Nitrobenzaldehyd, das sich bekanntlich in alkalischer Lösung in m Nitrobenzoësäure und m Nitrobenzylalkohol spaltet, den Azobenzoësäurebenzylalkohol; p Nitrotoluol und m Nitrobenzoësäure lieferten Azotoluolbenzoësäure, Nitrobenzolsulfosäure und m Nitrobenzoësäure die Sulfoazobenzoësäure, m Nitranilin und m Nitrobenzoësäure die Amidoazobenzoësäure etc. etc. — Eine ausserordentlich interessante Reaktion hat Tafel aufgefunden. Bei der elektrolytischen Reduktion des Strychnins[129]) zeigte es sich, dass der Carbonylsauerstoff der Säureamidgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Diese Reaktion ist nun eine sehr allgemeine. Tafel und Baillie[130]) konnten so aus Acetanilid Aethylanilin, aus Benzamid Benzylamin etc. erhalten, als sie diese Acylamine in stark schwefelsaurer Lösung mit einer Bleielektrode elektrolysierten. Für die Leichtigkeit dieser Reduktion ist das Vorhandensein des Benzolkernes besonders günstig. — Nachdem Binz schon beim Indigo[131]) nachgewiesen hatte, dass die Reduktion desselben zu Indigoweiss nicht auf die reduzierende Wirkung des naszierenden Wasserstoffs, sondern auf die direkte Einwirkung von Zink zurückzuführen sei, belegt er in Zts. f. E. Ch. VI, 61 diese Ansicht noch durch eine Reihe weiterer Beispiele. — Bach[132]) stellte durch eine Untersuchung fest, dass bei der elektrolytischen Reduktion der Kohlensäure nicht nur Ameisensäure, sondern auch Formaldehyd gebildet wird und dass eine Beziehung zwischen der Wirkung naszierenden Wasserstoffs, der Elektrolyse und der Photolyse der Kohlensäure besteht. — J. H. James[133]) hat Benzoïn und Benzil der elektrolytischen Oxydation und Reduktion unterworfen. In alkoholisch alkalischer Lösung entstand bei der Oxydation Benzoësäure, in alkoholisch schwefelsaurer Lösung Benzoësäureäthylester und viel Harze. In alkoholischer Salzsäure bildete sich Benzil. Durch Reduktion des Benzoïns wurden vorläufig noch nicht genauer studierte Körper erhalten. Das Benzil lieferte bei der Oxy-

[120]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2233.
[121]) Journ. Amer chem. Soc. 21, 1001.
[122]) Diese Zeitschr. VI, 68
[123]) L'Electr. 17, 215 u. 404. Diese Zeitschr. VI, 77.
[124]) Zts. analyt. Chem. 38, 344.
[125]) Zts. f. E.-Ch. V, 322.
[126]) Diese Zeitschr. VI, 38.
[127]) Diese Zeitschr. VI, 39.

[128]) Zts. f. E.-Ch. V, 456.
[129]) Ann. 301, 302.
[130]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 68.
[131]) Zts. f. E.-Ch. V, 103.
[132]) Compt. rend 126, 479
[133]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 21, 899.



dation in alkoholisch schwefelsaurer Lösung Benzoësäure, bei der Reduktion Benzoin.

Perlin[134]) hat die elektrolytische Oxydation des Anthrachinons, einiger seiner Derivate und des Phenanthrenchinons durchgeführt. Im Gegensatz zu Goppelsroeder konnte aus Anthrachinon an der Kathode, wie ja selbstverständlich ist, kein Oxyanthrachinon erhalten werden. Dagegen traten an der Anode eine Reihe von Oxyanthrachinonen bei der elektrolytischen Oxydation in 92 prozentiger Schwefelsäure auf, Monooxyanthrachinon, Chinizarin, Alizarin und Purpurin. In höher konzentrierter Schwefelsäure entstanden sulfurierte Oxyanthrachinone. Aus α Nitroanthrachinon bildeten sich Mono-, Di- und Trioxynitroanthrachinon. Phenanthrenchinon konnte zu Mono- und Trioxyphenanthrenchinon oxydiert werden. — Durch die Elektrolyse von Rohrzuckerlösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure, Kalium- oder Bariumhydroxyd konnte Ultsch[135]) eine allerdings nicht ganz vollständige Oxydation des Rohrzuckers zu Kohlensäure bewerkstelligen. Die daneben gebildeten durch den Strom nicht weiter zu verändernden Verbindungen liessen sich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat noch vollständig in Kohlendioxyd überführen. — Nach Moeller[136]) entsteht bei der Elektrolyse alkoholisch alkalischer Nitrobenzollösungen ohne Diaphragma in geringer Menge Carbylamin und zwar dadurch, dass primär gebildetes Anilin der Oxydation anheimfällt.

Um Nitronaphtalin aus Naphtalin und verdünnter Salpetersäure zu erhalten, nimmt Tryller (D. R. P. 100417)[137]) den elektrischen Strom zu Hilfe. — Votoček und Zenišek[138]) erzeugen die bei der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion wirksamen Kupferhalüre durch den elektrischen Strom in der Diazosalzlösung dadurch, dass sie Kupferelektroden benützen.

Das von Plater Syberg (D. R. P. 99225)[139]) ausgearbeitete Verfahren, Essigsäure durch Elektrolyse von Acetaten zu gewinnen, dürfte wohl kaum praktisch sein. Die Elektrolyse soll nämlich in der Weise ausgeführt werden, dass das Alkaliacetat an den negativen Pol, eine etwas Essigsäure haltende Lösung an den positiven Pol aus Eisen gebracht wird. Bei der Elektrolyse bildet sich Ferroacetat, welches man nachher durch Oxydation mit Luft in Ferriacetat überführt. Durch Kochen desselben bei Gegenwart von Alkaliacetat soll hierbei Essigsäure überdestilliert werden, während das Eisen als Hydroxyd ausfällt. Bekanntlich entsteht hierbei aber nicht Eisenhydroxyd, sondern basisches Eisenacetat, so dass also Essigsäureverluste eintreten. — J. Troegers und E. Ewers[140]) fanden bei der Elektrolyse von α α β trichlorbuttersaurem Natrium die Bildung von Tetrachlorhexylenglycol, dessen Entstehen sie aus einem primär gebildeten Hexachlorhexan durch Wassereinwirkung erklären.

In theoretischer Hinsicht sind Leitfähigkeitsbestimmungen, welche W. B. Davidson und A. Hantzsch[141]) an Diazoniumhaloïden, Diazoniumhydrat und normalen Diazotaten ausgeführt haben, von Bedeutung, ebenso Untersuchungen von R. Abegg[142]) über die Säure- und Alkalistabilität stereoisomerer Oxime.

Durch die dunkle elektrische Entladung in Gemischen von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff, sowie Stickstoff und Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff hat Berthelot[143]) organische Verbindungen erhalten.

In der Zuckerfabrikation werden immer noch elekrolytische Verfahren einzuführen versucht. Meygret (Engl. Pat. 17315 v. 1897) will Kaliumsalze aus Zuckerlösungen dadurch entfernen, dass er Zellen benützt, welche durch poröse Scheidewände geteilt sind und in die Anodenräume die Zuckerlösung, in die Kathodenräume reines Wasser leitet. Durch den Strom wird Kalium in die Kathodenräume übergeführt, die Zuckerlösung am positiven Pol gleichzeitig entfärbt. — Zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften hat Sirotkin (D. R. P. 102007) einen heizbaren Elektrolyseur konstruiert. — Neue Verfahren der Zuckerindustrie, welche der Elektrolyse sich bedienen, beschreibt L'Ind. électrochem. 4, 42[144]). Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Abhandlung von M. Krüger über die Erfolge der organischen Elektrochemie in der elektrochemischen Zeitschrift Bd. 5, p. 240, Bd. 6, p. 29, zu Ende geführt ist.

Litteratur.

Von im Jahre 1899 neuerschinenen, die Elektrochemie betreffenden Werken sind zu erwähnen:

134) Zts. f. E.-Ch. V, 545.
135) Zts. f. E.-Ch. V, 539.
136) Zts. f. E.-Ch. V. 463.
137) Diese Zeitsch. VI, 39.
138) Zts. f. E.-Ch. V, 485.
139) Diese Zeitsch. 253.

140) Journ. f. prakt. Chem. 59, 464.
141) Ber. 31, 1612.
142) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 291.
143) Compt. rend. 129, 133.
144) Diese Zeitsch. VI, 119.

Traité d'Analyse chimique quantitative par électrolyse, J. Riban. — Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylentechnik, Liebetanz, 2. Aufl. — Grundzüge der Elektrochemie, Dr. Rob. Lüpke, 3. Aufl. — Handbuch der Galvanoplastik und Galvanostegie, Dr. Hans Stockmeier. — Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, Dr. Georg Langbein, 6. Aufl. — Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der Acetylenindustrie im Jahre 1898, Dr. Franz Peters. — Analyses électrolytiques, Ad. Minet. — Das Leitvermögen der Elektrolyte, Dr. F. Kohlrausch und Dr. L. Holborn. Die Akkumulatoren für Elektrizität, Dr. E. Hoppe, 3. Aufl. — Kalender für Elektrochemiker etc., 1899, Dr. A. Neuburger.

DIE MECHANIK DER ATOME.

Von *Dr. Gustav Platner.* (Schluss.)

Nicht selten begegnet man hinsichtlich der Beschaffenheit einer wirklichen Lösung irrigen Auffassungen, die ich zunächst korrigieren möchte. Wenn ein mit Wasserstoffgas gefüllter Ballon in der Atmosphäre in die Höhe steigt, so wird es wohl niemand geben, der behaupten möchte, derselbe übe an sich auf die Luft einen Druck nach oben aus, oder er sei der Schwerkraft nicht unterworfen, vielmehr weiss man, dass es die schwerere Luft ist, die ihn nach oben drängt und dass er im luftleeren Raum zu Boden fällt. Ganz analog verhalten sich aber in einer Lösung die Moleküle des gelösten Stoffes. Die letzteren können nur deshalb dem Antrieb ihrer kinetischen Energie Folge leisten, weil die Attraktion, welche sie zusammenhält, durch eine stärkere von Seiten des Lösungsmittels überwunden wird, so dass sie sich innerhalb des letzteren verhalten, wie die Moleküle eines Gases, die ebenfalls nur eine geringe Anziehung aufeinander ausüben. Es ist damit aber keineswegs die Attraktion, welche die Moleküle des gelösten Stoffes zu nähern strebt, vernichtet, ebensowenig wie die Schwere des Wasserstoffs im Ballon, sondern sie behält ihren vollen Wert und muss mit diesem bei allen Wirkungen nach aussen, das heisst ausserhalb des Lösungsmittels in Rechnung gesetzt werden. Sie wird z. B. bei der Verdampfung des Lösungsmittels wie ein Zug nach innen wirken und den Dampfdruck entsprechend vermindern. Aus dem gleichen Grunde wird die Lösung eine Erhöhung ihres Siedepunktes erfahren.

Durch die Entfernung, welche die Moleküle des gelösten Stoffes von einander erfahren, wird ausserdem eine erhebliche Steigerung der potentiellen Energie desselben sich ergeben.

Es findet infolgedessen eine Aufnahme von Energie bei der Lösung statt, welche der Umgebung durch Abkühlung entzogen wird, ebenso wie bei der spontanen Verdampfung.

Wo der Vorgang der Lösung unter Erwärmung vor sich geht, sind stets chemische Prozesse dabei im Spiele. Der Wärme-Inhalt einer wirklichen Lösung ist demnach stets vermehrt. Soll nun ein Teil des Lösungsmittels durch Ausfrieren abgeschieden werden, so muss diese potentielle Energie des gelösten Stoffes vermindert werden. Die hierzu nötige Verminderung des Wärme-Inhalts ist nur durch eine stärkere Abkühlung zu erzielen, d. h. es zeigt sich eine entsprechende Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Der Zustand eines Körpers wird durch folgende drei Faktoren bestimmt: zunächst die Anziehung, welche die Moleküle aufeinander ausüben, sodann durch deren lebendige Kraft und endlich durch den äussern Druck und die Wirkung des umgebenden Mediums überhaupt. Die lebendige Kraft der Moleküle wirkt der Anziehung derselben entgegen, sucht sie also von einander zu entfernen. Wird dieselbe nun durch eine Anziehung von Seiten der Moleküle des umgebenden Mediums verstärkt, welche in dem gleichen Sinne wirkt, so muss, wenn deren Stärke eine bestimmte Grenze überschreitet, die Attraktion, welche die Moleküle auf einander ausüben, überwunden werden. Dieselben werden dem Antrieb ihrer lebendigen Kraft folgen, und es tritt das ein, was ich unter einer idealen oder wahren Lösung verstehe. Dieselbe kommt also

ebenso wie die spontane Verdampfung in erster Linie durch die Wirkung der fortschreitenden Molekularbewegung zu Stande. Es müssen demnach die angeführten Gesetze für dieselbe Gültigkeit haben, nämlich unbeschränkte Löslichkeit, Vermehrung des Energie-Inhaltes auf Kosten der Umgebung u. s. w.

Es sind damit die wesentlichsten Gesichtspunkte für das Verständnis der wahren Lösungen gewonnen, und kann ich nunmehr noch zu einer genaueren Betrachtung der Aenderung des festen Aggregatzustandes übergehen.

Geht eine Substanz aus dem flüssigeu molekularen Zustand in den festen über, so wird, da die Entfernung der Atome nach verschiedenen Messungen mindestens ein Drittel des Abstandes der Moleküle bei Flüssigkeiten beträgt eine weitere Annäherung der Moleküle bewirken, dass deren Sonderexistenz aufhört. Damit fällt aber auch der Unterschied zwischen ihrer fortschreitenden Bewegung und ihrer inneren Energie weg. Die van der Waalssche Gleichung verliert ihre Bedeutung. Sie ist hierauf nicht zugeschnitten, insofern sie keinen Ausdruck für die Energie der Atome als solche enthält.

Das Dulong und Petitsche, sowie das Koppsche Gesetz treten nunmehr in ihr Recht. Die Atome sind jetzt einzeln hinsichtlich ihrer potentiellen und kinetischen Energie zu betrachten und in Rechnung zu setzen. Wäre nun die Pontential-Funktion für Atome aller Art und nach allen Richtungen gleich, so müsste die spez. Wärme sämtlicher Elemente und Verbindungen gleich sein, sobald die der Betrachtung unterliegenden Mengen dieselbe Anzahl Atome gleichviel welcher Art enthalten.

Da indessen die zugeführte Wärmeenergie zum Teil zur Ueberwindung der Attraktion dient, so beweisen die Differenzen der Atomwärme bei Elementen und Verbindungen, dass bezüglich der Attraktion Differenzen zwischen den verschiedenartigen Atomen sowohl als nach den verschiedenen Richtungen bestehen müssen, die man bei genauerer Kenntnis der Verhältnisse aus den Abweichungen der spez. Wärme würde berechnen können. Soweit sind wir freilich noch lange nicht. Ich muss nun nun nochmals betonen, dass das eben Gesagte sich nur auf den festen Aggregatzustand bezieht, für den flüssigen und gasförmigen gelten wenigstens soweit mehratomige Moleküle; in Betracht kommen andere Regeln, hier versagen auch die Gesetze von Dulong und Petit sowie von Kopp.

Es muss aber ferner auch der Uebergang vom flüssigen zum festen Aggregatzustand wegen des Aufhörens des Molekularzustandes und infolgedessen auch des Unterschiedes zwischen fortschreitender Bewegung und innerer Energie mit einer Vermehrung der freien Energie verbunden sein, welche in der sogenannten Schmelzwärme hervortritt. Eine entsprechende Verminderung der spez. Wärme ist die weitere Folge davon. Wo schon im flüssigen Zustand die Moleküle im allgemeinen nur ein Atom enthalten, wie bei den Metallen der Fall ist, können diese Energie-Aenderungen kaum sich geltend machen. In der That zeigt die spez. Wärme der Metalle im festen und flüssigen Zustaud nur unerhebliche Differenzen und ist die Schmelzwärme verhältnismässig gering.

Ich komme damit zum Schluss meiner Auseinandersetzung. Es wurde gezeigt, wie man aus den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie und des leider noch unentbehrlichen Potentialbegriffs nicht nur eine Reihe allgemeiner chemischer Thatsachen ableiten kann, sondern auch zu einem Verständnis von der Natur der wahren Lösungen von der Dissoziation sowie der Leifähigkeit für Wärme und Elektrizität gelaugen kann.

Die Hauptaufgabe aber, welche ich mir gestellt hatte, nämlich die Erklärung des Dulong und Petitschen, sowie des Koppschen Gesetzes, glaube ich gelöst zu haben durch die Feststellung der Thatsache, dass im festen Aggregatzustand die Moleküle aufhören sich zu bewegen und nur noch die einzelnen Atome bezüglich ihrer kinetischen und potentiellen Energie der Betrachtung und Berechnung unterworfen werden können. Die Ungültigkeit der van der Waalsschen Gleichung für feste Körper die mit dem Prozess des Schmelzens und Erstarrens verknüpften Erscheinungen wie Schmelzwärme und Aenderung der spez. Wärme, finden nur so eine ausreichende Erklärung.

REFERATE.

Das Bleichen der Holzträger auf elektrochemischem Wege. (L'Industrie Electro-Chimique, 1899. S. 50.)

Schon 1890 stellten einige Herren zum Bleichen ihre Cellulose mit Bisulfiten elektrischer Bleichapparate, System Hermite, auf, die damals noch ganz neu waren. Nach einigen Monaten des Versuchens und Probierens und nach fruchtlosen Versuchen erkannte man die Mangelhaftigkeit dieser Apparate, und man gab sie nach einem Jahre auf.

Unterdessen hatte aber Herr Paul Corbin, der sich speziell dem Studium der einschlägigen Versuche gewidmet hatte, einen neuen Elektrolysator nach einem ganz anderen Prinzip konstruiert.

Bekanntlich besteht der Apparat von Hermite aus einer Reihe von Zink- und Platinplatten, die alle mit einander verbunden sind, die ersteren mit dem negativen, die letzteren mit dem positiven Teile des Stromes. Er funktioniert bei etwa 1 bis 2 Volt, entwickelt aber eine starke Intensität, 1000 bis 1200 Ampères. Er ist also theoretisch ein ganz aus gezeichneter Apparat, bei dem nach Faraday »die in einer gegebenen Zeit zersetzte Menge des Elektrolyten direkt proportional der Stromintensität ist«.

Die praktischen Schwierigkeiten aber, auf die man stiess, waren erstens die Konstruktion von Generatoren mit hoher Intensität und geringer Spannung und zweitens der Umstand, dass die Klemmschrauben, welche die Platinelektroden verbinden, der stark oxydierenden Wirkung der im Elektrolysator entwickelten Dämpfe ausgesetzt sind und sich nicht lange halten.

Das Prinzip des Corbinschen Elektrolysators ist folgendes: Wenn man in irgend einem in Thätigkeit gesetzten Voltameter eine Metallplatte zwischen die beiden Elektroden bringt und zwar ihnen gegenüber und ohne sie zu berühren, so bildet bekanntlich jede der beiden Oberflächen eine wirkliche Elektrode, aber von entgegengesetztem Vorzeichen der Voltameterplatte, der sie gegenübersteht. Diese Erscheinung wiederholt sich übrigens, wenn man auch noch so viele Platten einschaltet, und verwandelt sich bei einer Steigerung der Spannung bis zur Grenze in konstante Intensität oder im umgekehrten Falle in konstante Spannung.

Danach ergiebt sich die Konstruktion des Elektrolysators in folgender Weise: Er besteht im Wesentlichen aus einem isolierenden Gefäss, das mit dem Elektrolyten angefüllt ist; in diesen tauchen wieder zwei Elektroden, die in den Strom eingeschaltet sind. Zwischen diesen wirklichen Elektroden hangen dann mehrere von einander isolierte Platten, die zwar nicht direkt mit dem Strome verbunden sind, aber nach dem obigen Prinzipe thatsächlich Elektroden bilden. Dadurch kann man die Spannung beliebig regulieren, da man beliebig viele Platten einschalten kann. Man kann also Elektrolysatoren auf jedem Werk anbringen, das eine einfache Beleuchtungsdynamo hat. Der springende Punkt des Apparats ist aber die Beseitigung der vielen Eingangsstellen des Stroms, die beim Hermiteschen Apparat und anderen so unangenehm werden. Die Kupferkabel verbinden sich mit dem Elektrolysator ausserhalb der Gefässe und sind geschützt vor jeder Verschlechterung; ausserdem findet die Wasserstoffentwickelung vollständig frei oberhalb der Gefässe statt, und dieses Gas sammelt sich nicht mehr als Schaum an, wie beim Hermiteschen Apparat. Schliesslich sind alle Platten aus Platin und nutzen sich fast gar nicht ab, wenn man nur die Vorsichtsmassregel gebraucht, den Strom alle 12 Stunden umzukehren.

Die in Lancey stehenden Elektrolysatoren bestehen aus 3 Platinplatten; sie arbeiten bei 120 Volt über 150 Ampère. Jeder verlangt also 25 PS. In 24 Stunden konnen 750 kg Holzträger bis zur äussersten Weisse gebleicht werden. Der Elektrolyt besteht aus einer reinen Meersalzlosung von 2,5 Beaumé! Diese Losung hält unendlich lange. Man muss nur das vom Waschwasser weggeschwemmte Salz ersetzen, das auf 20 kg für je 100 kg gebleichten Träger gerechnet werden kann.

Im Verhältnis zum Bleichen mit Chlor soll das neue Verfahren sich viel billiger gestalten: zum Teil sind die Ersparnisse ganz bedeutende.

—

Künstliche Alterung des Holzes auf elektrischem Wege. (El. Ngk.-Anz. 1899. 10. 3.)

Seit etwa zwei Jahren ist in Frankreich und England ein von den beiden Ingenieuren Nodon und Bretonneau entdecktes Verfahren zur raschen und sicheren Alterung des Holzes mit Hilfe der Elektrizität im Gebrauch. Dasselbe gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine Salzlosung eine porose Membrane durchsetzt, ganz bedeutend vergrossert wird, wenn man gleichzeitig quer durch diese Membrane einen elektrischen Strom leitet. Je nach der Jahreszeit sind zwei bis vier Wochen erforderlich, um dem Holz in einfacher Weise den Saft vollständig zu entziehen und diesen durch eine feste, antiseptische Masse zu ersetzen. Das zu präparierende Holz wird auf eine Bleiplatte gelegt, die sich auf dem Boden eines grossen Behälters befindet. Unter der Platte läuft eine kupferne Heizschlange. Hierauf wird der Behälter mit einer Flüssigkeit gefüllt, die 10 % Borax, 5 % Harz, 0,75 % Natronkarbonat in 84,25 % Wasser enthalt. Die Flüssigkeit soll nur bis auf 50 oder 60 mm unter die obere Fläche des Holzes reichen. Durch die Heizschlange wird Dampf geleitet, um die Flüssigkeit auf der Temperatur von 35° C. zu erhalten. Auf der oberen Fläche des Holzes ruht eine Art Trog von derselben Holzgattung wie die unter Behandlung stehende, dessen Boden mit Segeltuch mit Filz bedeckt ist und der auf eine Höhe von 30 bis 40 mm reines Wasser enthält. Ferner befindet sich in demselben ebenfalls eine Blei-

platte. An die untere Bleiplatte ist nun der positive und an die obere der negative Pol einer Dynamomaschine von 110 Volt Spannung angeschlossen.

Der durch das Holz gehende elektrische Strom beginnt langsam zu steigen, und wenn er 5 Ampère erreicht hat, zieht man mittels einer Pumpe soviel von der Flüssigkeit ab, bis das Ampèremeter auf Null zeigt. Der Strom steigt allmählich wieder, und wenn er neuerdings 5 Ampère erreicht hat, zieht man abermals von der Flüssigkeit ab, bis das Ampèremeter wieder auf Null zurückgeführt ist. Dies wird ein drittes Mal wiederholt; der Vorgang vollzieht sich in 5 bis 8 Stunden. Nachdem der Strom zum vierten Male auf 5 Ampère gestiegen ist, ist die Behandlung beendet. Es ist dann nur mehr erforderlich, das Holz zu trocknen, was im Sommer in der freien Luft und im Winter in einem auf einer Temperatur von 15—20° erhaltenen Raum geschieht, aus welchem man die feuchte Luft absaugt. Nach 10—14 Tagen kann das so behandelte Holz seiner Verwendung zugeführt werden.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Giessform für Akkumulatorengitter mit unterschnittenen Stäben. — Maschinenfabrik E. Franka in Berlin. D. R. P. 104534.

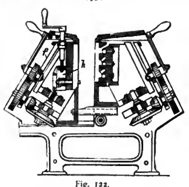


Fig. 122.

Zur Erzielung relativ bewegter Einlagen für Bildung von Durchbrechungen, Nebenrippen oder dergl. ist bei der durch Hauptpatent 86556 geschützten Giessform für Akkumulatorenplatten mit unterschnittenen Stäben in dem Schlitten *f* für die beweglichen Einlagen ein zweiter Schlitten *h* angeordnet.

Elektrolyse von Metalllösungen. — The Electrical Copper Company Limited in London. D. R. P. 105207. (Zusatz zum Patent 84834.)

Die im Hauptpatente angegebenen Durchtränkungskorper oder Abgeber werden aus solchen Fellen oder tierischen Stoffen hergestellt, die mit zur Unlöslichmachung der leimartigen oder leimgebenden Substanzen geeigneten, nach dieser Einwirkung (Gerbung) aber leicht zu entfernenden Einwirkungsmitteln behandelt sind. Hierfür geeignet ist Formaldehyd oder Alkalibichromat. Letzteres macht eine Belichtung der Felle nötig.

Elektrolyt für cyankalische Bäder. — E. Courant in Berlin. D. R. P. 105299.

Der Elektrolyt besteht aus dem mit schwefliger Säure behandelten Cyankaliumdoppelsalz des niederzuschlagenden Metalles. Diese Salze sind sehr beständig und ergeben, in Wasser gelöst, sofort den gebrauchsfertigen Elektrolyt.

Quecksilber-Stromunterbrecher mit einer zwischen die Elektroden einschiebbaren Isolierplatte. — Hjalmar Emanuel Andersson in Stockholm. D. R. P. 105422.

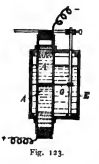


Fig. 123.

Dieser Quecksilber-Stromunterbrecher gehört zu denjenigen, bei welchen die als Elektricitätsleiter dienende Quecksilbersäule durch ein quer hindurchgeführtes, isolierendes Plättchen (Glimmer oder dergl.) zum Zwecke der Stromunterbrechung durchgeschnitten wird. Es sind hier beide Teile, nämlich Quecksilbersäule *A* und Isolierplättchen *G*, in einem mit schmierender Flüssigkeit gefüllten Gehäuse *E* angeordnet zu dem Zwecke, das Festbrennen von Quecksilber auf dem Plättchen und das Durchbrennen des letzteren zu verhüten.

Verfahren zur Darstellung von Phosphormetallen, insbesondere von solchen mit hohem Phosphorgehalt. — Max Meyer in Frankfurt a. M. D. R. P. 105834.

Die Phosphorverbindungen werden mit dem zu legierenden and gegebenenfalls gleichzeitig auszuscheidenden Metall zweckmässig in Form von dessen Sauerstoffverbindungen im elektrischen Ofen behandelt, mit der Massgabe, dass man zur Erzielung einer hohen Spannung und raschen Einleitung des Prozesses zwei indifferente Elektroden (Carborundum, Calciumcarbid, Magneteisen oder Ferrosilicium) verwendet, von denen die Kathode im Verlauf des Prozesses selbstthätig mit Metall umhüllt wird.

Um einesteils eine Oxydation der Anode zu verhüten, andernteils zur Vermeidung betriebsstörender Explosionen dauernd eine reduzierende Gasatmosphäre

im Ofen zu erhalten, empfiehlt sich ein Zusatz von Kohle zur Beschickung. Die elektrolytische Wirkung bedingt selbstredend die Verwendung von Gleichstrom. Wo jedoch Wechsel- oder Mehrphasenstrom zur Verfügung ist, lässt sich das Verfahren mit Hilfe der beschriebenen Elektroden ebenfalls verwenden, doch muss alsdann die Kohle auch als Reduktionsmittel dienen.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. — William Wallace Hanscom und Arthur Hough in New-York. D. R. P. 105843.

Die aus wirksamer Masse hergestellte Platte weist einen erhöhten Rand auf. Dieser Rand wird durch Zusammenpressen desselben bis zur Plattendicke verdichtet und sodann auf drei Seiten mit einem Metallrahmen versehen, welcher durch Umgiessen oder Schweissen fest mit dem verdichteten Rand der Masseplatte verbunden wird.

Elektrischer Stromunterbrecher. — Johann Lühne in Aachen. D. R. P. 105974.

Dieser Stromunterbrecher gehört zu denjenigen, bei denen die Unterbrechung durch eine zwischen die Stromschlussstücke in die Flüssigkeit einschiebbare Isolierwand erfolgt. Es werden hier die beiden in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss *a* hineinragenden

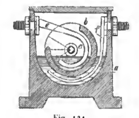


Fig. 124.

Stromschlussstücke *e* und *f* durch die Wandung eines um die Achse *d* drehbaren cylindrischen und an einer Seite aufgeschlitzten Gefässes *b* von einander getrennt, zum Zwecke, eine sichere Abdichtung zu erzielen.

ALLGEMEINES.

Entfernen abgebrochener Stahlstücke aus anderen Metallen. Wie die „Deutsche Mechanikerzeitung" berichtet, besteht dieses von M. Bornhäuser in Charlottenburg angegebene Verfahren einfach darin, dass man in irgend einem passenden, jedoch nicht eisernen Gefässe eine Lösung von 1 Gewichtsteil käuflichen Alauns in 4—5 Gewichtsteilen Wasser herstellt und den betreffenden Gegenstand in dieser Lösung so lange kochen lässt, bis das sitzen gebliebene Stahlstück von selbst herauswirbelt; man muss hierbei darauf sehen, das Werkstück in eine solche Lage zu bringen, dass die sich entwickelnden Gasblasen aufsteigen können und nicht am Stahl haften bleiben, wobei sie ihn vor dem Angriff der Alaunlösung schützen würden. Um etwa laut werdende Zweifel endgiltig zu beseitigen, hat B. mehrfache Versuche angestellt, bei denen er von den Herren Blaschke und Dr. Dietz unterstützt wurde. Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

Kocht man ein Stück Messing, worin sich ein abgebrochenes Stahlstück befindet, in sehr starker Alaunlösung, so löst sich das Stahlstück unter heftiger Gasentwickelung in kurzer Zeit auf. Dieser Vorgang wurde zunächst auf elektrochemische Einwirkung zurückgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Spannung zwischen Eisen und Messing zu gering und zu inkonstant ist, um eine Erklärung der Thatsache abzugeben, wenn auch die Lösung des Eisens durch einen derartigen Vorgang gefördert wird. Er fand nun, dass das Eisen auch ohne Vorhandensein eines anderen Metalles in Alaun gelöst wurde, am heftigsten bei der Siedetemperatur. So löste sich ein 0,4 mm dickes Stahlblech (Federstahl) von 2,5 g Gewicht in einer gesättigten Alaunlösung nach etwa $^3/_4$ Stunden vollständig auf. Es ist übrigens nicht nötig, dass die Alaunlösung kocht, es genügt bereits, wenn sie heiss ist; ja sogar in der kalten Flüssigkeit sieht man kleine Bläschen vom Stahl aufsteigen, ein Zeichen, dass die chemische Reaktion auch hier noch vor sich geht. Das Eisen verdrängt das in der schwefelsauren Thonerde enthaltene Aluminium, dieses zersetzt beim Freiwerden das Wasser und scheidet sich unter heftiger Wasserstoffentwickelung als Aluminiumoxyd aus.

Die weiteren Versuche wurden in der Weise vorgenommen, dass die betreffenden Metallstücke vor und nach dem Kochen sorgfältig gewogen wurden. Untersucht sind: gezogenes und gegossenes Messing, Zinn, Zink, Blei, Aluminium, Nickel, Mangankupfer, Neusilber, Silber und Platin. Wie zu erwarten war, wurde von allen diesen Metallen keine nachweisbare Menge in Alaun gelöst, ihr Gewicht war vor und nach halbstündigem Kochen genau dasselbe. Das Endergebnis ist demnach, dass wir in der Alaunlösung ein wertvolles Mittel besitzen, durch dessen Anwendung noch manches Arbeitsstück erhalten werden kann, das sonst verloren wäre.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kahlbaum, Dr. Georg W. A. Professor an der Universität Basel. **Monographieen aus der Geschichte der Chemie.** IV. Heft. Christian Friedrich Schönbein 1799—1868. Ein Blatt zur Geschichte des neunzehnten Jahrhunderts von Georg W. A. Kahlbaum und Ed. Schaer. Erster Teil. Mit einem Titelbild. Johann Ambrosius Barth, Leipzig. Preis geheftet M. 6,—, gebunden M. 7,30.

Unter den Chemikern, welche in hervorragender Weise an der Förderung der Chemie beteiligt gewesen sind und deren Verdienste leider von der Nachwelt nicht in gebührendem Masse gewürdigt werden, ragt

in erster Linie Christian Friedrich Schönbein, der Erfinder der Schiessbaumwolle, der Entdecker des Ozons, hervor. Er hat es während seines Lebens nie verstanden, viel von sich reden zu machen, und so kommt es, dass die heutige Generation seiner nicht mehr in dem Masse gedenkt, wie manches anderen, der geringere Verdienste aufzuweisen hat. Wenn daher die Verfasser in vorliegendem Bande das Leben Schönbeins vor uns aufrollen, der in seinem ernsten Streben nach Erkenntnis jedermann zum Vorbild dienen kann, so muss ihnen die Mitwelt dafür Dank wissen. Aber nicht nur vom biographischen Standpunkte aus ist der vorliegende Band von Interesse, auch die Geschichte der Chemie und speziell die der chemischen Theorieen erfährt darin manche Bereicherung, und auch um dessenwillen möchten wir nicht verfehlen, denselben unseren Lesern aufs beste zu empfehlen.

Kahlbaum, Dr. Georg W. A. Professor an der Universität Basel. **Monographieen aus der Geschichte der Chemie.** V. Heft. Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel. 1853—1868. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig. Preis geheftet M. 6,—, gebunden M. 7,30.

Der vorliegende Band der Monographieen bildet gewissermassen eine Ergänzung zu dem vorhergehenden und, wie wir vermuten, eine Ueberleitung zu dem noch folgenden oder einem der noch folgenden. Bei der Stellung, die Schönbein und Liebig in der Geschichte der Chemie einnehmen, dürfte ihr Briefwechsel das Interesse der Fachgenossen in höchstem Masse erregen.

Autenrieth, Dr. Wilhelm. Privatdozent an der Universität Freiburg i. B. **Quantitative chemische Analyse.** Gewichtsanalyse, Massanalyse, physiologisch-chemische Bestimmungen. Zum Gebrauche in chemischen Laboratorien. Mit 15 Abbildungen im Text. Verlag von J. C. B. Mohr, Freiburg i. B. Preis geheftet M. 5,20, kartonniert M. 5,60.

Trotzdem die Anzahl der Bücher über den vorliegenden Gegenstand wirklich keine allzu kleine ist, so möchten wir das vorliegende Buch wegen der übersichtlichen Anordnung des Stoffes und wegen der besonderen sorgfältigen Behandlung, welche die einzelnen Trennungen erfahren, dennoch empfehlen. Besonders hervorzuheben ist, dass ausser der Gewichts- und Massanalyse auch noch die physiologisch-chemischen Bestimmungen ihre Berücksichtigung finden, ein Gebiet, das in anderen derartigen Lehrbüchern meist zu fehlen pflegt. Trotzdem das Werk ursprünglich für den Anfänger ist, wird es auch dem bereits fertig ausgebildeten Chemiker manche wertvolle Lehre gewähren können.

Gross, Dr. Theodor. Sturm, Lehrbuch der Mechanik. Band II. Verlag von S. Calvary & Co., Berlin. Preis M. 8,—.

Wir haben bereits früher (s. diese Zeitschr. Jahrg. VI, S. 87) auf die Vorzüge dieses Werkes und auf die Vorzüge der Uebersetzung hingewiesen. All das dort Gesagte gilt auch für den nunmehr erschienenen II. Band, und wir wollen nicht verfehlen, unsere Leser auf das Erscheinen desselben hiermit aufmerksam zu machen.

Jakobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. **Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur.** 38. Jahrgang. 1899. Erstes Halbjahr. Zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Verlag von R. Gaertner, Berlin.

Jehl, Francis. Mitglied des amerikanischen Instituts für Elektrotechniker. **The Manufacture of Carbons for electric lighting and other Purposes.** Reich mit Abbildungen ausgestattet. Verlag »The Electrician« printing and publishing Company, limited. London.

Le Phénomène de Zeemann. Scientia, exposé et développement des questions scientifiques à l'ordre de jour. Prix du fascicule: 2 francs. Verlag von Georges Carré et C. Naud.

Cohen, Dr. Ernst. Jakobus Henricus van 't Hoff. Mit einem Porträt von J. H. van 't Hoff in Heliogravüre und einer Biographie. Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig. Preis M. 1,60.

GESCHÄFTLICHES.

Die in der Akkumulatorenindustrie seit langen Jahren wohlbekannte Maschinenfabrik E. Franke in Berlin NW. hat einen Spezial-Katalog über Bedarfsartikel für die Akkumulatoren-Industrie herausgegeben. Wir finden in demselben neben einer Anzahl Typen von Gitterplatten und Rahmenplatten besondere Formen von gitterartigen Rahmenplatten und von Plantéplatten. Ferner enthält der Katalog Angaben über glattwandige Glasgefässe, über Stufengläser für transportable Akkumulatoren, über Glaskästen für grosse stationäre Batterien, über Bleilötapparate, über sonstige Bedarfsartikel für Akkumulatoren, sowie endlich auch über die bekanntlich eine besondere Spezialität der Firma bildenden Giess-Einrichtungen für Akkumulatoren aller Systeme.

Die Firma übermittelt den vornehm ausgestatteten Katalog gern allen Interessenten.

Unter dem Namen Kollektor-Pastolin bringt die Firma Waage & Pflüger in Leipzig einen Ueberzug zum Zwecke der Funkenbeseitigung an den Kollektoren der Dynamos in den Handel. Wir machen unsere Leser auf dieses Präparat hiermit aufmerksam.

Die neue Preisliste über Dynamos und Motoren für Gleichstrom der Firma Alwin Hempel, Elektrotechnische Fabrik in Dresden N, ist erschienen. Die Maschinentypen dieser im Jahre 1883 gegründeten Fabrik sind in dieser sehr schön ausgestatteten Liste in tadellosen Holzschnitten wiedergegeben. Ueber die Leistungsfähigkeit geben die beistehenden ausführlichen Tabellen, welche auch die Preise enthalten, Aufschluss.

Die Vereinigten Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke Dr. Pflüger & Co., Berlin SW.,

haben eine neue Preisliste über kleine transportable Akkumulatoren herausgegeben.

Es ist besonders interessant, dass bei dem Einbau der Batterien Vergussmasse nicht verwendet wird. Die Zellen sind mit einem einfachen Hartgummideckel versehen, also nach Abnahme desselben sofort zugänglich und kann ein etwa durch unsachgemässe Behandlung entstandener Fehler sofort konstatiert werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. H. 21083. Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. James Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 12. Sch. 14989. Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Paul Schoop, Wildegg, Schweiz; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Karlstr. 40.

Kl. 12. St. 5819. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. Dr. Wilhelm Stolzer, Kolonie Grunewald, Boothstr. 13.

Kl. 21. G. 13350. Elektrische Sammelbatterie Richard Goldstein, Berlin, Chausseestr. 1.

Kl. 21. D. 9916. Sammlerelektrode mit Masseträger aus Isolierstoff. William Moore Mc. Dongall, East Orange, New Jersey, V. St. A.; Vertr.: Robert R. Schmidt, Berlin, Potsdamerstrasse 141.

Kl. 21. Sch. 14783. Vorrichtung zur zeitweisen elektrischen Beleuchtung mit einer Tauchbatterie. Robert Schreiber, Berlin, Rathenowerstrasse 22.

Kl. 21. St. 5597. Erregungsflüssigkeit für Sammelbatterien. Dr. Alfred Sternberg, Berlin, Rankestr. 4.

Kl. 21. G. 13160. Masseträger für Sammlerelektroden. Dr. Richard von Grätzel, Kopenick.

Kl. 21. S. 12488. Sammlerelektrode aus übereinander liegenden Blechstreifen. Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Dresden, Rosenstr. 105/107.

Kl. 21. M. 16901. Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien. W. A. Th. Müller, Adalbertstrasse 60, und Adolf Krüger, Lützowstr. 31, Berlin.

Kl. 21. B. 24591. Isolationsplatte für Sammlerelektroden. Oskar Behrend, Frankfurt a. M.

Kl. 21. G. 13781. Galvanisches Element mit nur einer Flüssigkeit. Léon Gaitard und Eugène Henri Roch, Paris; Vertr.. C. H. Knoop, Dresden.

Kl. 21. P. 10542 Ueberzug für den gleichzeitig zur Stromableitung dienenden Masseträger von Sammlerelektroden. v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co., Hamburg, Fehlandstrasse 19.

Kl. 21. L. 13429. Isolationsplatte für die Elektroden elektrischer Sammlerbatterien. Edwin Lyman Lobdell, Chicago; Vertr.: Carl O. Lange, Hamburg.

Kl. 21. T. 6253. Sammlerelektrode. Donato Tommasi, Paris; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Erteilungen.

Kl. 12. 109051. Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten. C. F. Boekringer u. Söhne, Waldhof bei Mannheim, und Dr. C. Messinger, Budapest; Vertr.: F. Haslacher, Frankfurt a. M.

Kl. 12. 109485. Drahtgewebekathode für elektrolytische Verfahren nach Art des in der Patentschrift 76047 beschriebenen. J. Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster, Engl.

Kl. 21. 108972. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern aus Magnesia oder alkalischen Erden mit einer leitenden Seele aus Metall. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M.

Kl. 21. 109016. Füllmasse zum Aufsaugen des Elektrolyten bei galvanischen Primär- und Sekundär-Batterien. Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel, Rheingau.

Kl. 21. 109062. Polklemme für elektrische Batterien; Zus. z. Pat. 106232. Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Dresden.

Kl. 21. 109235. Sammlerelektrode. J. Gawron, Schöneberg bei Berlin, Barbarossastr. 75.

Kl. 21. 109236. Verfahren zur Herstellung einer homogenen wirksamen Masse für Stromsammlerplatten. C. Brault, Clichy, Seine, Frankreich; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 21. 109489. Stromsammler mit Magnesiumelektroden. Firma Ingenieur Felix Landé u. Edmund Levy, Berlin, Zimmerstr. 83.

Kl. 21. 109490. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. J. G. Hathaway, London; Vertr.: E. Lamberts, Berlin, Luisenstr. 39.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 126578. Unverbrennbare, aus Asbest und Graphit hergestellte Widerstandsmasse für elektrische Apparate. Johann Schlee, Würzburg, Unt. Bocksgasse 6 u. 8.

Kl. 21. 126743. Momentschalter, dessen kontaktbildender Schaltkörper unter dem Einfluss einer beim Einschalten gespannten Feder in die Unterbrechungsstellung zurückspringt. Chemisch-elektrische Fabrik »Prometheus« G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21. 127039. Elementkohle mit verstärktem Ansatz, in dessen Seitennuten die U-förmige durch eine durch den Ansatz gehende Schraube zusammengepresste, in dem Kopfteil die Klemmschraube tragende Klemme geführt ist. Jos. Fiess, Burgberg bei Sontholen.

Kl. 21. 127343 Blech-Elektrode, deren Flächen in Falten gelegt sind. Carl Spriek, Dresden, Wittenbergerstr. 73.

Kl. 21. 127845. Sammlerplatte mit gitterförmig vereinigten Leisten, welche aus drei unter beliebigem Winkel auf einander stossenden Rippen gebildet werden. Fritz Böcker, Berlin, Köpenickerstr. 43.





